

Aus der Klinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffkunde

(Direktor: Prof. Dr. M. Kern)

im Universitätsklinikum Schleswig-Holstein, Campus Kiel
an der Christian-Albrecht Universität zu Kiel

WIRKSAMKEIT DER ETHYLCELLULOSEBESCHICHTUNG VON KERAMIKOBERFLÄCHEN ZUM SCHUTZ VOR KONTAMINATION

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der medizinischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Henning Christian Warnecke
aus Bremen

Kiel 2014

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Matthias Kern

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Franz Faupel

Tag der mündlichen Prüfung: 14.04.2015

Zum Druck genehmigt, Kiel den 14.04.2015

Gez.: _____

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| I. Einleitung..... | 1 |
| 1. Überblick | 1 |
| a) Adhäsive Befestigung..... | 2 |
| b) Kleber | 2 |
| c) Klebeverbund zu Zahnschmelz | 3 |
| d) Klebeverbund zum Dentin | 3 |
| e) Verbund zur Keramik..... | 3 |
| 2. Kontamination und Schutzlackentwicklung | 6 |
| a) Kontamination | 6 |
| b) Bisherige Maßnahmen zum Schutz vor Kontaminationen..... | 7 |
| 3. Bisherige Untersuchungen zur Kontamination und Reinigung | 8 |
| 4. Fragestellung | 10 |
| II. Material und Methode | 11 |
| 1. Entwicklung des Schutzlacks | 11 |
| 2. Herstellung der Probekörper | 14 |
| a) Keramikprobekörper..... | 14 |
| b) e.max Press | 14 |
| c) Cerconbase 38 | 15 |
| 3. Konditionierung der Oberflächen | 15 |
| 4. Herstellung und Applikation des neu entwickelten Schutzlacks | 16 |
| 5. Kontamination der Oberflächen | 17 |
| 6. Ultraschallreinigung..... | 17 |
| 7. Verteilung der Versuchsgruppen..... | 18 |
| 8. Verteilung der Kontrollgruppen | 19 |
| 9. Verklebung..... | 20 |
| a) Herstellung der Acrylglastuben | 20 |
| b) Befüllen der Acrylglastuben..... | 21 |
| c) Vorbereitung der Keramik..... | 21 |
| d) Klebevorrichtung | 21 |
| e) Klebevorgang | 23 |
| 10. Lagerung..... | 23 |
| 11. Debonding..... | 24 |
| 12. Versuchsdesign | 26 |
| 13. Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse..... | 27 |
| 14. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung | 27 |
| 15. Statistische Auswertungen | 27 |
| 16. LOT-Nummern der verwendeten Materialien | 28 |

| | |
|---|----|
| III. Ergebnisse..... | 29 |
| 1. Deskriptive Statistik..... | 29 |
| 2. Shapiro-Wilk-Test | 31 |
| 3. Graphische Darstellung der Ergebnisse..... | 32 |
| 4. Einfluss von Kontamination auf den Klebeverbund | 34 |
| 5. Einfluss des Schutzlacks auf den Klebeverbund..... | 35 |
| a) Wirkung des Schutzlacks auf den Klebeverbund | 35 |
| b) Wirkung des Schutzlacks vor Kontamination | 35 |
| 6. Einfluss verschiedener Reinigungsmedien auf den Klebeverbund | 36 |
| 7. Einfluss der künstlichen Alterung auf den Klebeverbund | 37 |
| 8. Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse..... | 37 |
| 9. Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse | 40 |
| IV. Diskussion..... | 42 |
| 1. Diskussion der Methodik..... | 42 |
| a) Konditionierung der Oberflächen..... | 42 |
| b) Kontamination der Oberflächen..... | 42 |
| c) Bisherige notwendige Reinigungsschritte nach Kontamination | 43 |
| d) Bisherige Ansätze zur Vermeidung von Kontamination..... | 44 |
| e) Schutzlack..... | 44 |
| f) Reinigungsmedien..... | 45 |
| g) Verklebung | 45 |
| h) Lagerungsbedingungen..... | 46 |
| i) Axialer Zugversuch..... | 47 |
| j) Bruchflächenanalyse | 48 |
| 2. Einfluss von Kontaminationen auf den Klebeverbund | 48 |
| 3. Einfluss des Schutzlacks auf den Klebeverbund..... | 49 |
| a) Ohne Kontamination..... | 49 |
| b) Kontamination mit Speichel..... | 49 |
| c) Kontamination mit Fließsilikon | 51 |
| 4. Einfluss der künstlichen Alterung auf den Klebeverbund | 51 |
| 5. Bruchflächenanalyse..... | 53 |
| 6. Schlussfolgerungen | 53 |
| V. Zusammenfassung..... | 54 |
| VII. Literaturübersicht | 58 |
| VIII. Einzelwerte..... | 62 |
| IX. Danksagung..... | 66 |
| X. Lebenslauf | 67 |

I. Einleitung

1. Überblick

In der zahnmedizinischen Behandlung ist die prothetische Versorgung von teilweise oder nahezu vollständig zerstörten Zähnen ein alltäglicher Bestandteil. Hierfür hat sich neben den klassischen Goldrestorationen in den letzten Jahren vor allem die heterogene Gruppe der Dentalkeramiken zur Restauration solcher Zähne etabliert. Im Vergleich zur konventionellen Zementierung ist die bei Dentalkeramiken oftmals notwendige adhäsive Befestigung ein technisch sensibler Vorgang, der hohe theoretische und praktische Ansprüche an den Behandler stellt [26].

Mittels eines Haftvermittlers geht hierbei ein kunststoffhaltiger Kleber einen chemischen Verbund mit einer entsprechend konditionierten Keramikoberfläche ein. Ein besonderes Problem der adhäsiven Befestigung von Keramikrestorationen ist die Kontamination der Klebefläche im Rahmen der Einprobe der Restauration im Patientenmund [40].

Derartige Kontaminationen können zum einen aus natürlichen Materialien wie Speichel oder Blut, zum anderen auch aus synthetischen Materialien wie beispielsweise einem Fließsilikon bestehen und können in der Folge zu einer deutlichen Verminderung des erzielbaren Klebeverbundes führen [1, 2, 46].

Durch den so resultierenden geringeren Haftverbund können Randspalten entstehen. Das Risiko hierfür kann durch Kaubelastungen und Temperaturlastwechsel potenziert werden, sodass die Gefahr eines Misserfolgs im Sinne eines vollständigen Ablösens oder Bruch der Restauration nochmals erhöht wird. Darüber hinaus können Randspalten zu einer Bakterienkontamination des zu schützenden Zahnes führen und dementsprechend eine Sekundärkaries, Parodontitis oder Gingivitis zur Folge haben [23]. Eine Vermeidung bzw. suffiziente Entfernung von Kontaminationen vor der Verklebung von Keramikrestorationen verringert die oben beschriebene Gefahr eines technischen Misserfolgs und ist daher im Sinne eines optimalen Ergebnisses grundsätzlich zu fordern.

2. Befestigung von Keramikrestorationen

a) Adhäsive Befestigung

Ziel der adhäsiven Befestigung einer keramischen Restauration ist ein fester Verbund zwischen den einzelnen zu verklebenden Flächen. Diese Art der Befestigung ermöglicht eine kraft- und teilweise stoffschlüssige Verbindung zwischen Restauration und Zahn. Bei der Verklebung zum Zahn wird ein mikroretentiver Verbund und zur Keramik ein gemischt mikroretentiv-chemischer Haftverbund angestrebt. Aufgrund der im Falle des Verbundes zur Dentalkeramik notwendigen direkten chemischen Verbindung ist die Gefahr einer Haftminderung durch Bildung einer Trennschicht durch biologische oder synthetische Materialien sehr hoch. Der angestrebte chemische Haftverbund kann durch solche Kontaminationen stark reduziert und die Wahrscheinlichkeit eines Versagens der Restauration erhöht werden [27, 32, 40, 49].

b) Kleber

Die heute verwendeten Kleber gehören meist zu der Gruppe der Bisphenol-Glycidylmethacrylat-(Bis-GMA)-haltigen Kunststoffkleber und deren Modifikationen (Abbildung 1). Bei der radikalischen Polymerisation verbinden sich die endständigen Methacrylatgruppen mit anderen Methacrylatgruppen eines weiteren Bis-GMA-Moleküls. Im Falle eines materialspezifischen Primers (s.u.) können diese Gruppen auch an die entsprechende Methacrylatgruppe des Primers binden. Die Vernetzung der an der Oberfläche befindlichen Bis-GMA-Moleküle wird durch die Einwirkung von Luftsauerstoff inhibiert, wodurch unverbrauchte Moleküle für eine spätere Vernetzung vorhanden bleiben [7].

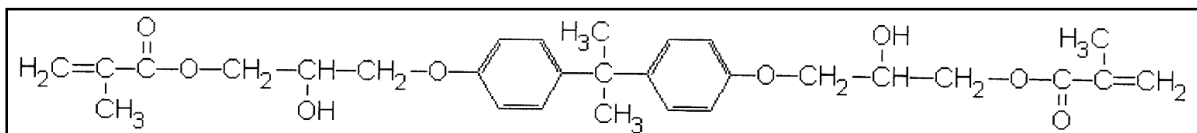


Abbildung 1: Strukturformel Bis-GMA [7]

c) Klebeverbund zu Zahnschmelz

Mittels der Schmelz-Ätz-Technik (SÄT) ist ein sicherer Verbund zwischen Schmelz und Kompositen gewährleistet. Die messbaren Haftkräfte betragen etwa 26 MPa ($\text{MPa}=\text{N}/\text{mm}^2$), wobei in diesem Falle bei axialer Belastung bereits Schmelzausrisse beobachtet werden können [22].

Durch die Ätzung mit einem Phosphorsäuregel werden die im Schmelz vorhandenen Schmelzprismen freigelegt und es entsteht ein Mikrorelief, welches bei idealerweise absoluter Trockenlegung mit einem dünnfließenden Kunststoff benetzt werden kann. Nach der Aushärtung ist dieser Kunststoff dann fest mit der Schmelzoberfläche verbunden [28].

d) Klebeverbund zum Dentin

Im Gegensatz zum Schmelz besitzt das Dentin keine Prismen und ist weitaus hydrophiler (Wassergehalt Dentin: ca.10%; Schmelz: ca. 1%). Um eine zuverlässige Verbindung zwischen dem hydrophilen Dentin und dem hydrophoben Komposit zu erlangen, wurden Dentinadhäsive entwickelt. Mittels Säureätzung und der Verwendung eines Dentinhaftvermittlers kann dünnfließendes Komposit die Dentinkanälchen infiltrieren und zwischen die freigelegten Kollagenfasern diffundieren und somit nach Aushärtung einen ebenfalls festen Verbund mit dem Dentin eingehen [26]. Je nach Dentinhaftvermittler und Messmethode werden die gemessenen Haftkräfte mit etwa 13 MPa angegeben [13].

e) Verbund zur Keramik

Um ein unterschmittiges Mikrorelief und eine Vergrößerung der Oberfläche zu erreichen, werden Glaskeramiken mit einen Hydrofluorsäuregel (Konzentration in der Regel 5%) geätzt (Abbildung 2) [31].

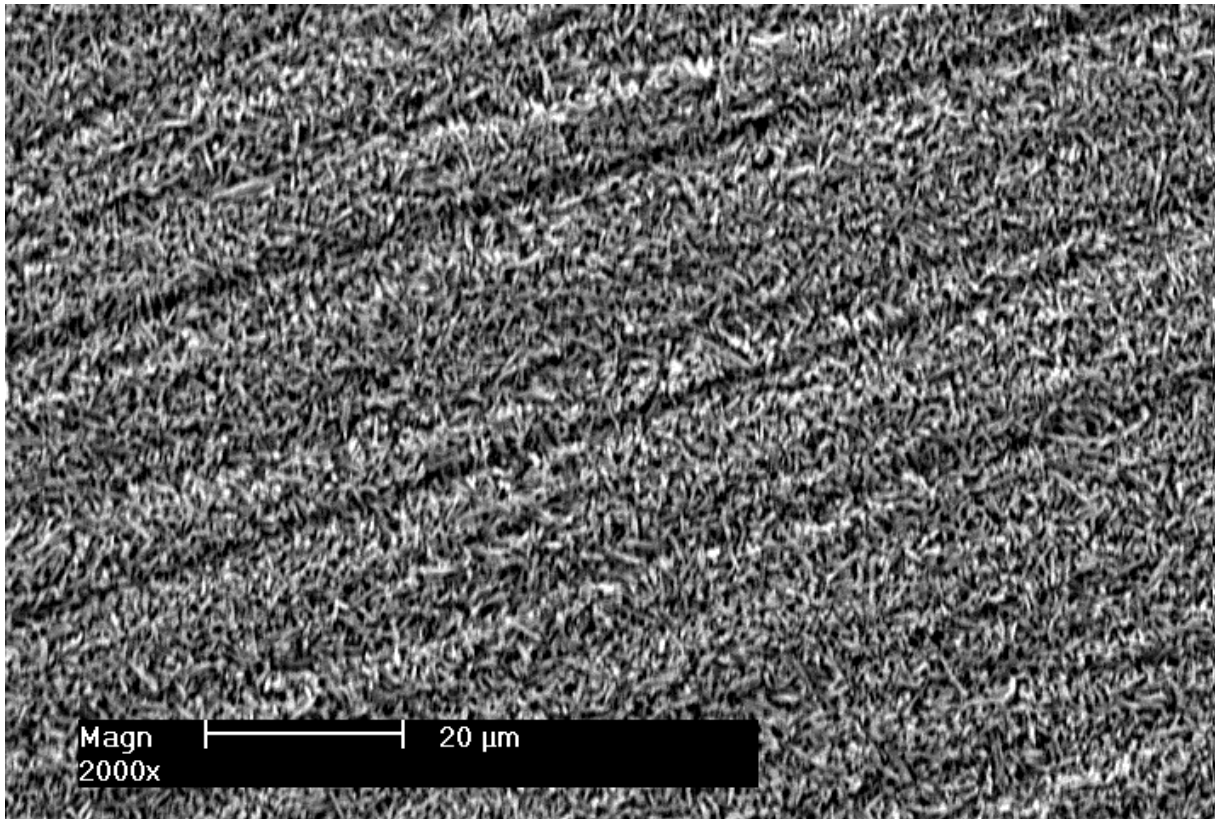


Abbildung 2:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit einem 5%igen Flusssäuregel geätzten Lithiumdisilikatkeramik

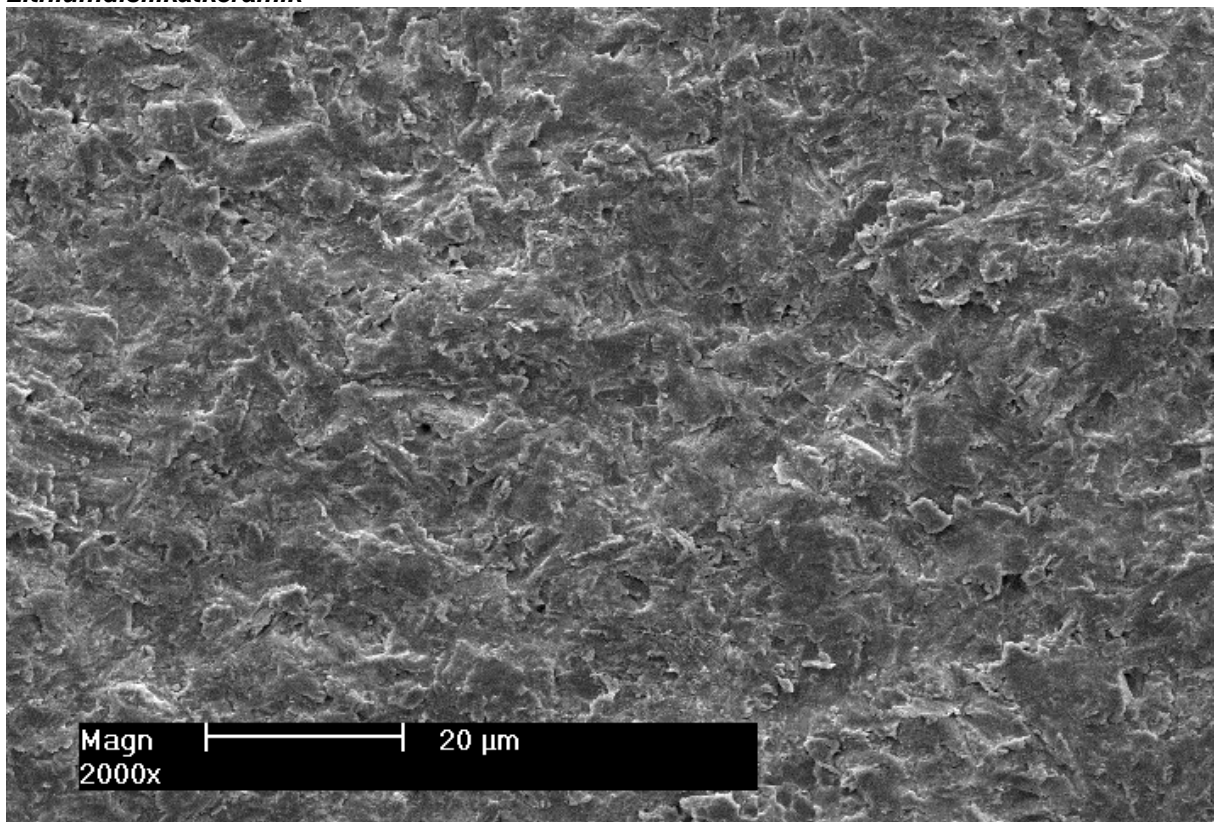


Abbildung 3:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit Aluminiumoxidpulver (Korngröße 50 µm bei 2,5 bar) abgestrahlten Zirkonoxidkeramikoberfläche

Um ein entsprechendes Mikorelief bei einer Zirkonoxidkeramik zu erreichen, ist die Verwendung eines Ätzgels wirkungslos. Aus diesem Grund wird die zu verklebende Fläche mit einem Aluminiumkorundpulver (Korngröße 50 µm) bei 0,5-2,5 bar aus geringen Abstand gleichmäßig abgestrahlt. Dadurch werden einzelne Kristalle aus dem Verbund herausgeschlagen und es entsteht die gewünschte Oberflächenvergrößerung (Abbildung 3) [25, 45]. Um einen chemischen Verbund zwischen einer Silikatkeramikoberfläche und einem Bis-GMA-Kleber zu erreichen, wird ein Silan verwendet, um einen noch stabileren Verbund im Vergleich zur rein mikoretentiven Verankerung zu erzielen. Unter Methanolabgabe bindet dieses Molekül an die OH-Gruppen der Silikatoberfläche, woraufhin dessen freie Methacrylatgruppe dann mit dem Bis-GMA-Kleber reagieren kann. Die Abbildung 4 zeigt einen schematisierten Ablauf der beschriebenen Reaktion. Phosphorsäure hat eine große Affinität zu Metalloxiden, wie sie auch in Zirkonoxidkeramiken verwendet werden. Aus diesem Grund wird zur Erzielung eines chemischen Verbundes zwischen Oxidkeramiken und einem Kompositkleber ein bifunktionelles Molekül (Primer) mit einer funktionellen Phosphatgruppe und einer Methacrylatgruppe verwendet. Analog zu den Silanen resultiert auch hier eine freie Methacrylatgruppe, an die der nach Primerapplikation aufgetragene Kleber chemisch binden kann. Ein schematischer Ablauf dieser Reaktion ist in der Abbildung 5 dargestellt [19].

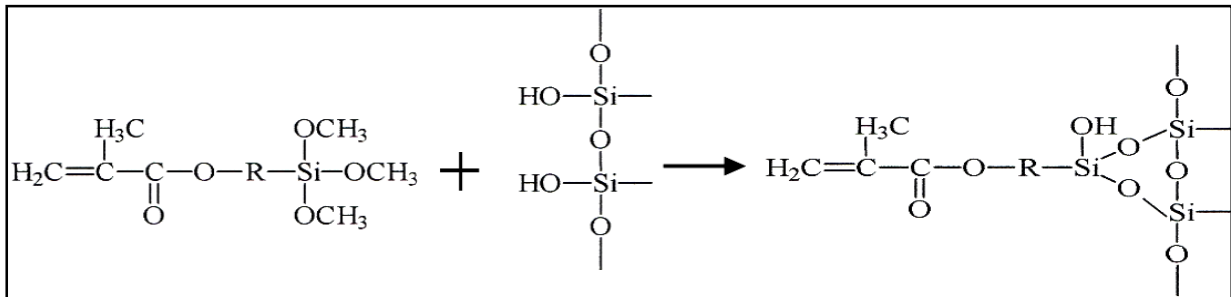


Abbildung 4:
Chemische Reaktion eines Silanmoleküls mit der Oberfläche von Lithiumdisilikatkeramik

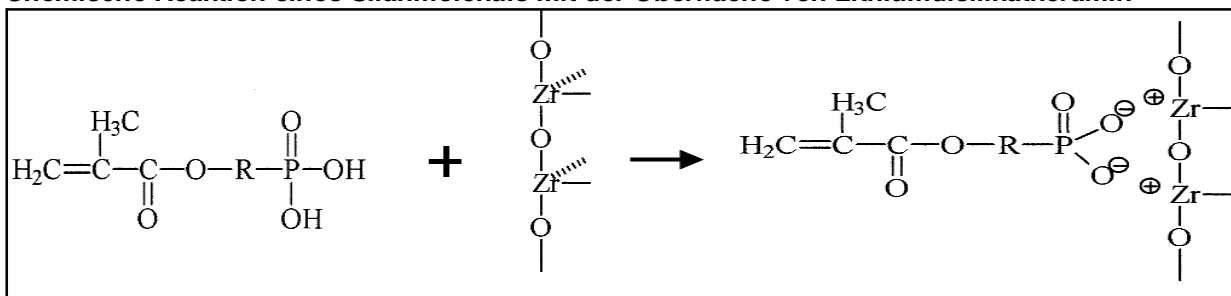


Abbildung 5:
Bindung eines phosphatmonomerhaltigen Primers zu Zirkonoxidkeramik

2. Kontamination und Schutzlackentwicklung

a) Kontamination

Um die korrekte Passung einer festsitzenden prothetischen Restauration sicherzustellen, ist es notwendig, vor der definitiven Befestigung eine Anprobe im Patientenmund durchzuführen. Um den apparativen und kostenintensiven Aufwand zur Konditionierung einer Oxidkeramik durch ein entsprechendes Abstrahlgerät oder den Umgang mit Gefahrenstoffen zur Konditionierung einer Glaskeramik durch Flusssäure in der zahnärztlichen Praxis zu vermeiden, werden die materialspezifischen Konditionierungsmaßnahmen oft bereits im zahntechnischen Labor durchgeführt. Dabei ist es unvermeidlich, dass die im zahntechnischen Labor vorkonditionierte zu verklebende Fläche mit biologischen Materialien wie Speichel, Blut oder Dentinliquor bei der Anprobe in Kontakt kommt. Ohne entsprechenden Schutz, Reinigung oder Neukonditionierung kann der Klebeverbund wie bereits beschrieben gravierend geschwächt werden [27, 32, 36].

Eventuelle Störstellen, die bei der Anprobe auftreten, müssen durch den behandelnden Zahnarzt entfernt werden. Zur Identifikation dieser Bereiche kann dieser sich der Anwendung eines Fließsilikons bedienen. Hierfür wird das Silikon auf die Klebefläche der Restauration aufgebracht und diese auf den zu versorgenden Zahn bis in Schlussposition ein- bzw. aufgesetzt. Nach Aushärtung wird die Restauration dann mitsamt des anhaftenden Silikons wieder vom Zahn entfernt und die dünne Silikonschicht auf durchgedrückte Bereiche hin untersucht. Diese Areale können markiert und anschließend mit einem Diamantschleifkörper entfernt werden. Nach der Entfernung des ausgehärteten Silikons aus der Restauration hinterlässt dieses einen Silikonölfilm auf der Keramikoberfläche, welcher durch Inhibition eines chemischen Verbundes zwischen Kleber und Restauration zu einem verminderten Klebeverbund führen kann [27, 40, 46].

b) Bisherige Maßnahmen zum Schutz vor Kontaminationen

Die in der Praxis gängigste Form der Beseitigung von Kontamination von konditionierten Keramikoberflächen ist die Touchierung mittels eines organischen Lösungsmittels wie Aceton oder Ethanol. Diese Form der Reinigung ist jedoch nicht ausreichend, um einen festen Klebeverbund zu Dentalkeramiken zu gewährleisten [3, 27, 36, 48]. Daher wurden von unterschiedlichen Herstellern verschiedene Methoden entwickelt, um Klebeflächen vor Kontamination zu schützen bzw. auf die Klebefläche gelangte Kontamination vor der Verklebung adäquat zu entfernen.

Eine Maßnahme ist die Verwendung eines lichthärtenden Schutzlackes für Silikatkeramiken, welcher nach der Flusssäureätzung und Konditionierung mittels eines dazugehörigen Haftvermittlers aufgetragen und lichtgehärtet wird. Dadurch soll die mikroretentive und somit schwierig zu reinigende Oberfläche einer geätzten Silikatkeramik zugunsten der vergleichsweise glatten und somit einfacher zu reinigenden Oberfläche der darüber liegenden Lackschicht ersetzt und somit vor Kontamination geschützt werden [50]. Dies soll ermöglichen, dass eine vollständige Konditionierung im zahntechnischen Labor stattfinden kann. Diese Anwendung ist jedoch nur für die Verwendung auf Lithiumdisilikatkeramiken beschrieben und somit nicht universell anwendbar und durch die Verwendung eines vorgeschriebenen Haftvermittlers zur Bindung an die Kompositoberfläche in der Wahl des Haftvermittlers limitiert.

Ein neuerer Ansatz zur Reinigung von konditionierten Keramikoberflächen ist die Anwendung einer Reinigungsflüssigkeit, welche die verunreinigenden Speichelmoleküle wie ein Schwamm aufsaugt und eine gereinigte, weiterhin mit einem Primer konditionierbare Oberfläche hinterlässt [20]. Allerdings ist auch diese Methode auf die Reinigung nach Kontamination mit Speichel beschränkt, da das Reinigungsmittel nicht in der Lage ist, einen durch ein Fließsilikon entstandenen Silikonölfilm zu entfernen.

Der Ansatz der aktuellen Studie war es daher, eine weitere Methode in Form eines Schutzlackes zu entwickeln, welcher universell einsetzbar ist. Dieser Schutzlack sollte in der Lage sein, eine zur adhäsiven Befestigung vorkonditionierte Keramikoberfläche, unabhängig von der Art der Keramik, des Haftvermittlers oder des Klebers, vor Kontamination durch Speichel oder Fließsilikon zu schützen.

3. Bisherige Untersuchungen zur Kontamination und Reinigung

In bereits durchgeführten Studien wurde der Haftverbund zwischen Kompositklebern und Zahnschmelz, sowie dessen Reinigung intensiv untersucht [3, 15]. Bei einer Studie, in der konditionierte Metall- und Keramikproben mittels eines Kompositklebers mit unkontaminiertem Zahnschmelz verklebt wurden, ergab die Messung mit einer selbstadjustierenden Abzugsvorrichtung im axialen Zugversuch, dass sich bei einer durchschnittlichen Belastung von 26 MPa Schmelzausrisse in den Proben bildeten [22]. Ein Grund für das Versagen des Haftverbundes bzw. eine beobachtete Verschlechterung des Klebeverbundes zu Zahnhartsubstanzen ist die Kontamination des geätzten Zahnschmelzes mit Speichel. Es konnte nachgewiesen werden, dass bereits bei einem Kontakt von mehr als einer Sekunde mit Speichel, eine mit Wasserspray nicht entfernbare Kontamination auf dem Schmelz verbleibt, welche den Klebeverbund signifikant schwächt. Ist dies der Fall, so muss der Ätzzvorgang wiederholt werden [39].

Bei der Verwendung eines Fließsilikons zur Passungskontrolle bei Kronen vor Zementierung verbleibt nach Aushärtung und Herauslösen des Films eine dünne unsichtbare Silikonölschicht auf den Retentionsflächen, welche einen negativen Einfluss auf den Haftverbund hat [30]. Ein vergleichbarer Film entsteht auch bei Keramikoberflächen mit einem vergleichbaren negativen Effekt [27].

Die Reinigung von mit Speichel- sowie mit Fließsilikon kontaminierten Oxidkeramikoberflächen wurde in einer In-vitro-Studie mit Zirkonoxid untersucht. Im Vergleich zu der Ätzung mit einem Phosphorsäuregel oder der Reinigung mit Isopropanol erwies sich das Abstrahlen mit Aluminiumoxidpulver (Korngröße 50 µm, 15 Sekunden bei 2,5 bar Druck) unabhängig von der Kontamination als überlegendes Reinigungsverfahren [36]. Diese Erkenntnisse wurden im Rahmen einer anderen Studie mittels XPS-Analyse (Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie) bestätigt [46].

Bei Betrachtung der mechanischen Eigenschaften von Glaskeramiken und Oxidkeramiken ist zu erkennen, dass Oxidkeramiken weitaus belastbarer als Glaskeramiken sind [10, 18, 26, 49]. Im Falle einer Glaskeramik wurde untersucht [23], wie groß der Volumenabtrag der Probekörper unter experimentellen Bedingungen beim Abstrahlen mit Aluminiumoxidpulver (Korngröße 110 µm, 7 Sekunden beziehungsweise 14 Sekunden bei 2,5 bar Druck) war. Bereits bei einer Abstrahldauer von 7 Sekunden ergab sich eine Defekttiefe von 1 mm bei einer Glaskeramik.

Der daraufhin berechnete Volumenabtrag betrug etwa 1 mm³ pro Sekunde. Nach Meinung der Autoren ist diese Art der Vorbehandlung mit den Anforderungen hinsichtlich der Passgenauigkeit einer Restauration aus Silikatkeramik nicht zu vereinbaren, weshalb für Versorgungen aus Silikatkeramik nur andere Reinigungsverfahren in Betracht kommen. Die Effektivität verschiedener Reinigungsverfahren auf den erzielbaren Klebeverbund eines Kompositklebers zu einer geätzten Lithiumdisilikatkeramikoberfläche nach Kontamination mit Speichel bzw. Fließsilikon wurde daraufhin in einer weiteren Studie untersucht [27]. Hierbei ergab sich, dass eine Reinigung mit 37%iger Phosphorsäure beziehungsweise 5%iger-Flusssäure eine geeignete Methode ist, um mit Speichel kontaminierte Oberflächen von Lithiumdisilikatkeramik zu reinigen. Um allerdings eine mit Fließsilikon kontaminierte Fläche zu reinigen, erbrachte nur die erneute Ätzung mit 5%iger-Flusssäure zu der Positivkontrolle vergleichbare Verbundwerte, womit die ursprünglich in das Dentallabor verlagerte Ätzung mit Flusssäure in diesem Fall in der zahnmedizinischen Praxis wiederholt werden müsste oder aber die Restaurationen zur erneuten Ätzung zurück in das Dentallabor geschickt werden müssten. Letzteres wäre im klinischen Alltag sehr umständlich.

4. Fragestellung

Ziel dieser Untersuchung war es, einen Schutzlack zu entwickeln, der in der Lage ist, eine mit einem Flusssäuregel vorgeätzte Lithiumdisilikatkeramik, sowie eine mit Aluminiumoxidpulver abgestrahlte Zirkonoxidkeramik effektiv vor Kontamination durch Speichel oder Fließsilikon zu schützen.

Die sich daraus ergebenden Fragen sind:

1. Ist der neu entwickelte Schutzlack suffizient auch von nicht kontaminierten, jedoch vorkonditionierten Klebeflächen zu entfernen und welche Verfahren müssen hierfür angewendet werden?
2. Schützt der neu entwickelte Schutzlack vorkonditionierte Keramikoberflächen vor Kontamination durch Speichel oder durch ein Fließsilikon und welche Reinigungsverfahren müssen hierbei zur Anwendung kommen?
3. Ist der hierbei erzielbare Klebeverbund auch nach künstlicher Alterung langzeitstabil?

II. Material und Methode

1. Entwicklung des Schutzlacks

Der Schutzlack sollte vorkonditionierte Keramikoberflächen vor Kontaminationen schützen. Ein entsprechendes Präparat sollte hierfür die folgenden Eigenschaften besitzen: hohe Biokompatibilität, geringe bis fehlende Toxizität insbesondere im ungelösten Zustand, Unlöslichkeit in Wasser bzw. Speichel, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie die Fähigkeit zur Bildung eines durchgehenden und dünnen Filmes auf benetzbaren Oberflächen. Alle diese Eigenschaften besitzt die primär zur Tablettenumhüllung verwendete Ethylcellulose. Die Ethylcellulose liegt im Auslieferungszustand zunächst in Pulverform vor und kann in verschiedenen organischen Verbindungen (z.B. 80% Toluol / 20% Ethanol) in Lösung gebracht werden [12]. Typische Konzentrationen einer solchen Lösung liegen bei ca. 5% [12].

Da die optimale Konzentration einer solchen Lösung für den vorgesehenen Anwendungszweck bisher nicht bekannt war, wurden in einem Vorversuch mehrere Konzentrationen (1% / 5% / 10%) hinsichtlich ihrer Applizierbarkeit bzw. Viskosität untersucht. Ziel dieses Vorversuches war es, eine Konzentration zu ermitteln, in der die Viskosität der Lösung gerade noch die Applikation einer gleichmäßigen dünnen Schicht erlaubt. Die verschiedenen Konzentrationen von Ethylcellulose wurden in 99% Ethanol hergestellt und mit einer kleinen Menge Erythrosin eingefärbt. Bei der Herstellung wurde bewusst auf den Gebrauch von Toluol verzichtet, da dessen kanzerogene Wirkung die Akzeptanz eines späteren definitiven Präparates in der zahnärztlichen Praxis negativ beeinflussen könnte. Aufgrund des Verzichts von Toluol erwies sich die vollständige Auflösung der Ethylcellulose im angegebenen Lösungsmittel als erschwert. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Gemisches wurde die Lösung daher für 35 Minuten in ein 40°C warmes Ultraschallbad gestellt. Im Anschluss an diesen Vorgang konnten in der so enthaltenden Lösung visuell keine Festkörperanteile mehr festgestellt werden.

Anschließend wurde eine dünne Schicht (Abbildung 6) des Lackes auf je einen plangeschliffenen und materialspezifisch vorbehandelten Keramikprobekörper aufgetragen und an der Luft getrocknet. Durch den hohen Kontrast zwischen roter Lackschicht und hellen Probekörper war eine gleichmäßige Benetzung der Oberfläche

beurteilbar. Anschließend wurde jeder Probekörper in einem Bad aus 99% Ethanol für 180 Sekunden ultraschallgereinigt. Die rote Einfärbung der Lackschicht diente hierbei einer einfachen visuellen Kontrolle des Reinigungserfolges. Um diesen zu bestätigen, wurde die gereinigte Zirkonoxidkeramikoberfläche (Abbildung 7) mit einer Zirkonoxidkeramikoberfläche (Abbildung 3) rasterelektronenmikroskopisch verglichen, welche nach Konditionierung nicht mit dem Schutzlack benetzt wurde. Hierbei stellten sich keine sichtbaren Unterschiede dar.

Eine 1%ige Konzentration von Ethylcellulose stellte sich hierbei als geeigneter Kompromiss zwischen vollständiger Benetzung und leichter Entfernbarkeit heraus. Zur Überprüfung der Schichtdicke, die einen idealen prospektiven Zementspalt von 50 μm deutlich unterschreiten sollte, um sich bei der Einprobe nicht als Störstelle darzustellen, wurde ein Keramikprobekörper mit dem 1%igen Lack bestrichen, anschließend quer zur Applikationsfläche geschliffen und die resultierende Lackschicht im Rasterelektronenmikroskop vermessen. Hierbei ergab sich eine durchschnittliche Schichtstärke von ca. 20 μm .

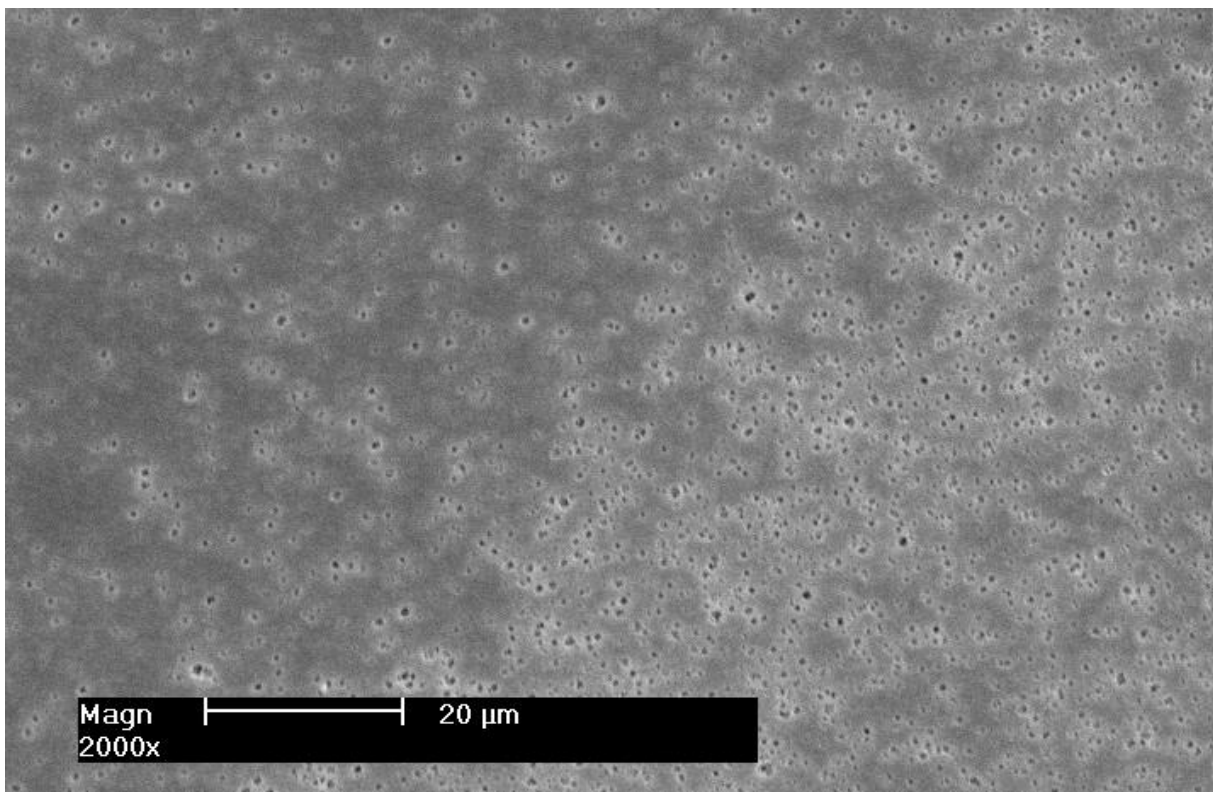


Abbildung 6:
REM-Aufnahme eines Keramikprüfkörpers (Zirkonoxid) mit Ethylcellulosebeschichtung
bei 2000-facher Vergrößerung.

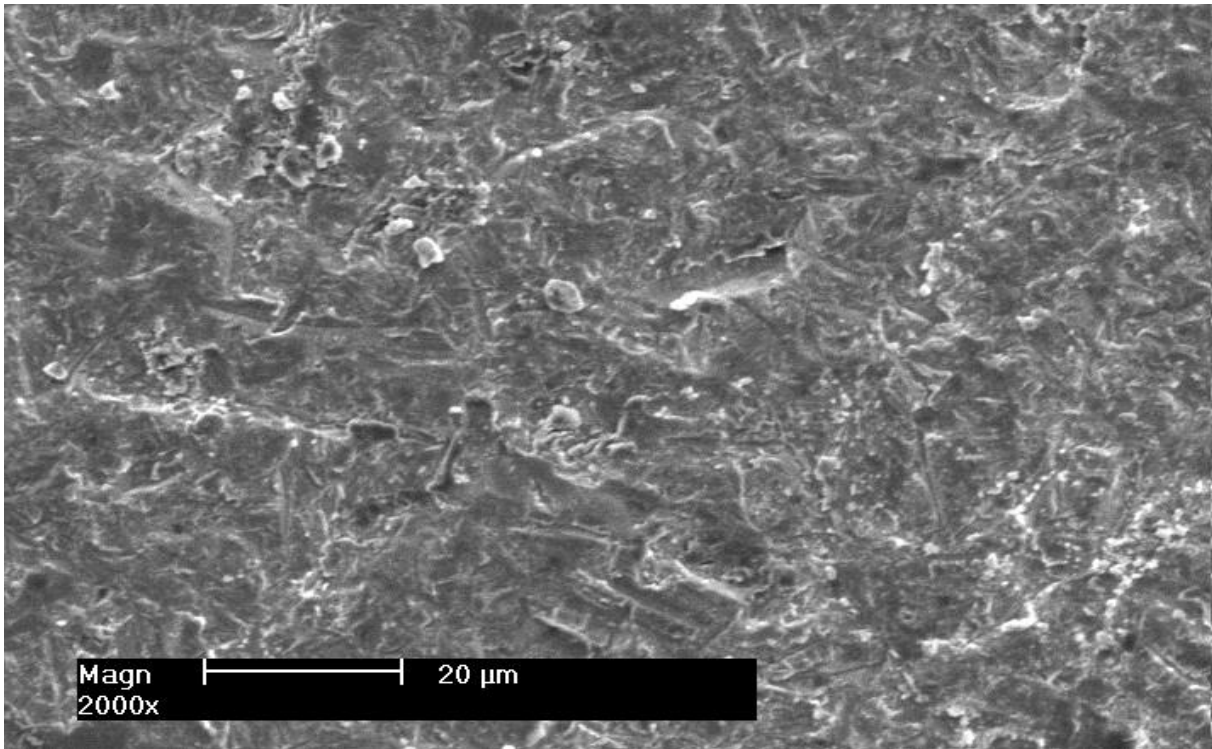


Abbildung 7:
 REM-Aufnahme eines Keramikprobekörpers nach Entfernung des Schutzlacks bei 2000-facher Vergrößerung.

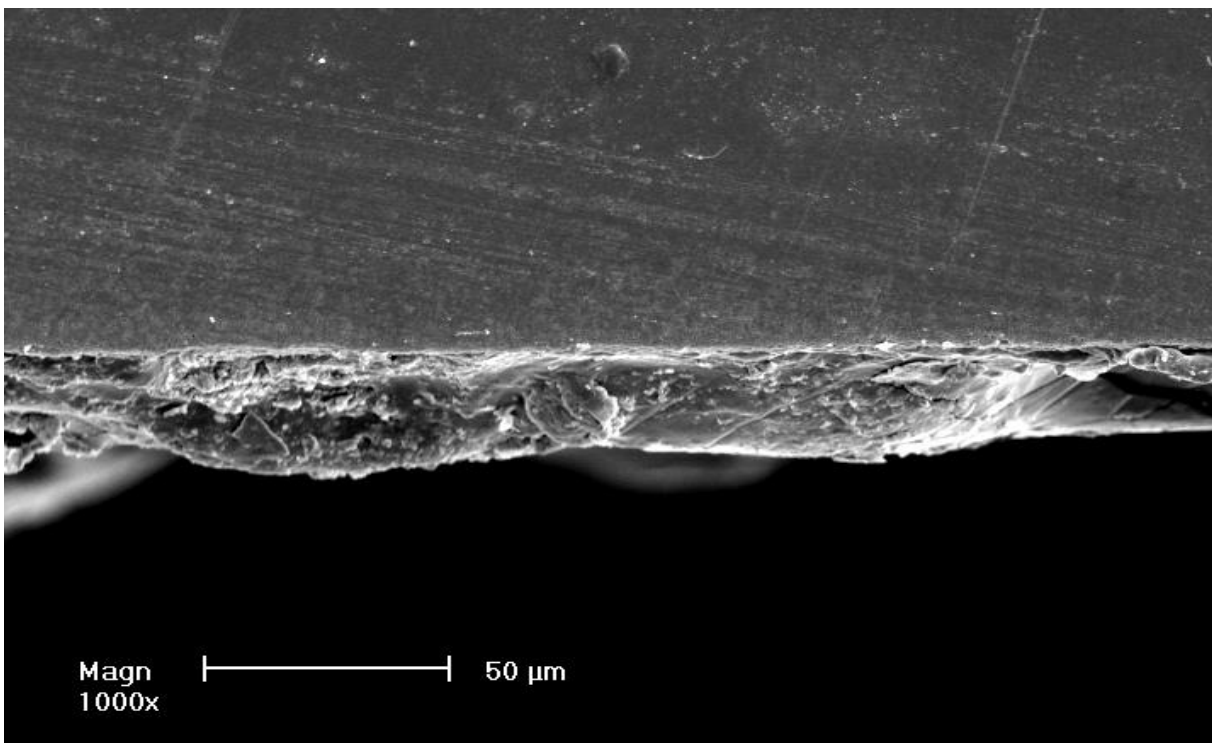


Abbildung 8:
 REM-Aufnahme eines Keramikprobekörpers mit aufgetragenem Schutzlack zur Darstellung der deutlichen Unterschreitung des idealen Zementspalts bei 1000-facher Vergrößerung. In der oberen Hälfte des Bildes ist der geschliffene Keramikprobekörper zu erkennen und mittig der auf der Keramik aufgetragene Ethylcelluloselack in einer Schichtstärke von ca. 20 µm.

2. Herstellung der Probekörper

a) Keramikprobekörper

Es wurden 208 Acrylglasscheiben mit einer Dicke von 3,4 mm und einem Durchmesser von 8 mm aus Acrylglasrundstäben geschnitten. Diese Scheiben wurden analog zur Herstellung einer Presskeramikrestauration angestiftet, eingebettet, ausgebrannt und weiterhin entsprechend der Herstellervorgaben in das Prüfkörpermaterial (e.max Press, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein; EP) überführt [18]. Die Probekörper aus Zirkonoxidkeramik (Cerconbase 38, Dentsply DeTrey, Konstanz, Deutschland; ZI) [10] wurden vom Hersteller in 208 Scheiben mit einer Dicke von je 3,4 mm und einem Durchmesser von 7 mm geliefert. Um eine einheitliche Oberfläche zu erlangen, wurden alle Klebeflächen der 416 Probekörper mittels einer Tellerschleifmaschine (Metaserv Universal Polisher, Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) mit Schleifscheiben (SiC Grinding Paper, Durchmesser 200 mm, Grit P600, Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) unter Wasserkühlung bei 100 Umdrehungen pro Minute planparallel beschliffen.

b) e.max Press

Bei e.max Press handelt es sich um eine Lithiumdisilikatkeramik, welche mit dem Pressverfahren verarbeitet wird. Es besitzt nach Herstellerangaben eine bessere Homogenität und eine höhere Biegefestigkeit von 400 MPa als der Vorgänger Empress 2 [17]. Die genauen technischen Angaben können der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 1: Datenblatt der Keramik e.max Press (nach Herstellerangaben)

| | |
|--|---------|
| Wärmeausdehnungskoeffizient (100-400°C) [$10^{-6}/K$] ¹ | 10,2 |
| Wärmeausdehnungskoeffizient (100-500°C) [$10^{-6}/K$] ¹ | 10,5 |
| Biegefestigkeit (Biaxial) [MPa] ¹ | 400 |
| Bruchzähigkeit [$MPa \cdot m^{0,5}$] ¹ | 2,75 |
| E-Modul [GPa] | 95 |
| Vickers Härte [MPa] | 5800 |
| Chem. Beständigkeit [$\mu g/cm^2$] ¹ | 40 |
| Presstemperatur EP 600 [°C] | 915-920 |

Nach Herstellerangaben[18]¹gemäß ISO 6872

Die e.max Press-Keramik besteht zu über 57 Gewichtsprozent aus SiO_2 . Weitere Komponenten sind Li_2O , K_2O , MgO , ZnO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 und andere Oxide [18].

c) Cerconbase 38

Bei dieser Keramik handelt es sich um eine Yttriumstabilisierte Zirkonoxidkeramik. Diese ist zur Herstellung von Gerüsten für festsitzende Restaurationen gedacht und kann keramisch verblendet werden. Nach der Fräsung muss das Gerüst dichtgesintert werden, da aufgrund der hohen Härte des Endprodukts eine direkte Fräsung einen sehr hohen Schleifmitteleinsatz zur Folge hätte. Die genauen technischen Angaben können der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 2: Datenblatt der Keramik Cercon Base (nach Herstellerangaben)

| | |
|---|------|
| Wärmeausdehnungskoeffizient (25-500°C) [$10^{-6}/K$] ¹ | 10,5 |
| Biegefestigkeit (drei-Punkt-Biegeprüfung) [MPa] ¹ | 1200 |
| E-Modul [GPa] | 210 |
| Sintertemperatur Tmax [°C] | 1450 |

Nach Herstellerangaben^[10] gemäß ISO 6872

Cerconbase besteht zu 92 Gewichtsprozent aus ZrO_2 . Weitere Komponenten sind Y_2O_3 , HfO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 und andere Oxide ^[10]

3. Konditionierung der Oberflächen

Die Klebeflächen der Zirkonoxidkeramikproben wurden zunächst mit einem Filzstift (Edding 200, schwarz; edding international GmbH, Ahrensburg Deutschland) flächig bemalt und anschließend mit Aluminiumoxidpulver (Korngröße: 50 μm , 2,5 bar Druck, 1 cm Abstand) abgestrahlt, bis keine Farbe mehr zu erkennen war. Um Rückstände des Strahlmittels zu entfernen, wurden die Proben in einem Haltenetz mit der Klebefläche nach unten zeigend in einem mit 97% Isopropanol gefüllten Ultraschallbad für 3 Minuten gereinigt. Abschließend erfolgte für 15 Sekunden eine Trocknung mittels eines Luftbläfers mit ölfreier Luft. Die Konditionierung der Lithiumdisilikatproben erfolgte mittels Ätzung mit 5%iger Hydrofluoridsäure (IPS Ceramic Etching-gel, Ivoclar Vivadent) für 20 Sekunden. Anschließend wurden die Proben für 15 Sekunden mit Wasser abgesprüht und ebenfalls für 15 Sekunden mit ölfreier Luft trocken geblasen.

4. Herstellung und Applikation des neu entwickelten Schutzlacks

Wie bereits im Vorversuch dargestellt, wurde der neu entwickelte Schutzlack mittels der momentan primär zur Tablettenumhüllung verwendeten Ethylcellulose hergestellt. Bei der Herstellung hat sich der Autor bewusst nicht an die Vorgaben zur Anmischung entsprechend der Herstellerangaben gehalten und auf den Gebrauch von Toluol verzichtet, da dessen kanzerogene Wirkung die Akzeptanz eines späteren definitiven Präparates in der zahnärztlichen Praxis negativ beeinflussen kann. Zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Gemisches wurde die Lösung bestehend aus Ethylcellulose (The Dow Chemical, Midland, USA) und 99%igen Ethanol für 35 Minuten in ein 40°C warmes Ultraschallbad gestellt. Im Anschluss an diesen Vorgang konnten in der so enthaltenden Lösung keine Festkörperanteile mehr visuell festgestellt werden. Aufgrund der durchgeführten Vorversuche stellte sich eine 1%ige Lösung als optimaler Kompromiss zwischen Viskosität und Benetzbarkeit dar. Auf eine Einfärbung wurde bei der Durchführung des Hauptversuches verzichtet, um einen eventuellen negativen Einfluss des Erythrosins auf den Haftverbund zu vermeiden. Die in dieser Studie verwendeten Dentalkeramiken wurden entsprechend der Herstellerangaben (s.o.) konditioniert. Anschließend wurden die konditionierten Keramikproben mit dem neu entwickelten Schutzlack benetzt und dann an der Luft getrocknet. Von der Schutzlackapplikation ausgeschlossen waren die Positiv- und Negativkontrollen.

5. Kontamination der Oberflächen

Nach Schutzlackapplikation (im Falle der Negativkontrollen ohne vorhergehende Schutzlackapplikation) erfolgte die Kontamination der Probekörper mittels zweier verschiedener Kontaminationsprotokolle. Die Positivkontrollen wurden nicht kontaminiert.

SPE: Die Probe wurde für 1 Minute in Speichel gelegt, anschließend für 15s mit Wasser abgesprayed und für weitere 15s mit ölfreier Luft getrocknet. Der Speichel wurde unter standardisierten Bedingungen unmittelbar vor Versuchsdurchführung gesammelt. Eine Stunde vor der Gewinnung hat der Autor hierfür die Zähne gereinigt und weder Flüssigkeit noch Nahrung aufgenommen, um eine möglichst konstante Speichelzusammensetzung zu erzielen.

SIL: Das Fließsilikon (Fit-Checker Black, GC-Corporation, Japan) wurde nach Herstellerangaben angemischt und auf die Klebefläche der Probe aufgetragen. Die Probe wurde dann mit der Klebefläche auf eine Glasscheibe gedrückt. Nach dem Abbinden des Silikons wurde die Probe wieder von der Glasscheibe entfernt und eventuell verbliebene Reste von der Klebefläche abgezogen.

KKO: Keine Kontamination

6. Ultraschallreinigung

Nach Kontamination wurden die Proben in einem Ultraschallbad mit 99% Ethanol (ALK) oder 99% Aceton (KET) gereinigt. Die Reinigung im Ultraschallbad erfolgte in einem Haltenetz mit der Klebefläche nach unten zeigend für 3 Minuten. Abschließend erfolgten 15 Sekunden Trocknung mit einem Luftbläser mit ölfreier Luft.

7. Verteilung der Versuchsgruppen

Die Zuordnungen von verwendeter Keramik, Art der Kontamination, Applikation des Schutzlacks und Reinigungsmedium zu den einzelnen Versuchsgruppen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3: Auflistung der in dieser Untersuchung verwendeten Versuchsgruppen

| Testgruppe (n=16) | Keramik | Schutzlack | Kontamination | Reinigungsmedium |
|-------------------|------------------|------------|---------------|------------------|
| EP-EC1-KKO-ALK | Lithiumdisilikat | ja | keine | Ethanol |
| EP-EC1-SPE-ALK | | | Speichel | |
| EP-EC1-SIL-ALK | | | Silikon | |
| EP-EC1-KKO-KET | | | keine | Aceton |
| EP-EC1-SPE-KET | | | Speichel | |
| EP-EC1-SIL-KET | | | Silikon | |
| ZI-EC1-KKO-ALK | Zirkonoxid | | keine | Ethanol |
| ZI-EC1-SPE-ALK | | | Speichel | |
| ZI-EC1-SIL-ALK | | | Silikon | |
| ZI-EC1-KKO-KET | | | keine | Aceton |
| ZI-EC1-SPE-KET | | | Speichel | |
| ZI-EC1-SIL-KET | | | Silikon | |

EP: Lithiumdisilikatkeramik e.max Press; ZI: Zirkonoxidkeramik Cerconbase; EC: Ethylcellulose bzw. Schutzlack; KKO: keine Kontamination; SPE: mit Speichel kontaminiert; SIL: mit Fließsilikon kontaminiert; Ethanol: reines Ethanol (99%) zur Entfernung des Schutzlacks im Ultraschallbad; Aceton: Aceton (99%) zur Entfernung des Schutzlacks im Ultraschallbad; KUS: Reinigung mit Wasserspray ohne Ultraschallbad

8. Verteilung der Kontrollgruppen

Die Zuordnung nach verwendeter Keramik, der Art der Kontamination, Applikation des Schutzlacks und Reinigungsmedium zu den einzelnen Kontrollgruppen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4: Auflistung der in dieser Untersuchung verwendeten Kontrollgruppen

| Testgruppe (n=16) | Keramik | Schutzlack | Kontamination | Reinigungsmedium |
|-------------------|------------------|------------|---------------|------------------|
| EP-EC0-KKO-KUS | Lithiumdisilikat | Nein | Keine | Entfällt |
| EP-EC0-SPE-KUS | | | Speichel | |
| EP-EC0-SIL-KUS | | | Silikon | |
| EP-EC0-SPE-ALK | | | Speichel | Ethanol |
| EP-EC0-SIL-ALK | | | Silikon | |
| EP-EC0-SPE-KET | | | Speichel | Aceton |
| EP-EC0-SIL-KET | | | Silikon | |
| ZI-EC0-KKO-KUS | Zirkonoxid | | Keine | Entfällt |
| ZI-EC0-SPE-KUS | | | Speichel | |
| ZI-EC0-SIL-KUS | | | Silikon | |
| ZI-EC0-SPE-ALK | | | Speichel | Ethanol |
| ZI-EC0-SIL-ALK | | | Silikon | |
| ZI-EC0-SPE-KET | | | Speichel | Aceton |
| ZI-EC0-SIL-KET | | | Silikon | |

EP: Lithiumdisilikatkeramik e.max Press; ZI: Zirkonoxidkeramik Cerconbase; EC: Ethylcellulose bzw. Schutzlack; KKO: keine Kontamination; Speichel: mit Speichel kontaminiert; Silikon: mit Fließsilikon kontaminiert; Ethanol: reines Ethanol 99% zur Reinigung der kontaminierten Keramikoberflächen; Aceton: Aceton (99%) zur Reinigung der kontaminierten Keramikoberflächen; KUS: Reinigung mit Wasserspray ohne Ultraschallbad

9. Verklebung

a) Herstellung der Acrylglastuben

Für die Gewährleistung einer gleichmäßigen Tubengröße wurden die 416 Acrylglastuben mithilfe einer CNC-Maschine aus Acrylglasblöcken gefräst. Aus dem Innendurchmesser von 3,2 mm ergab sich eine Klebefläche von $8,04 \text{ mm}^2$. Beide Tubenenden schließen mit einem Winkel von 90° zur Längsachse ab, wodurch die Tuben axial verklebt und anschließend auf Zug belastet werden konnten. Um die Auflagefläche des Tubenrings zu verkleinern, dient die in Abbildung 9 zu erkennende Abschrägung am Tubenende. Die Tuben wurden mittels eines rotierenden Instruments an der Innenseite mit zwei gegenüberliegenden, ca. 2 mm tiefen und etwa 2,5 mm von der Tubenbasis entfernt gelegenen Mulden versehen. Diese Mulden dienten zur Retention des dualhärtenden Füllkomposits und somit einer gerichteten Kontraktion, wodurch am Tubenende ein definierter Klebespalt erreicht wurde.

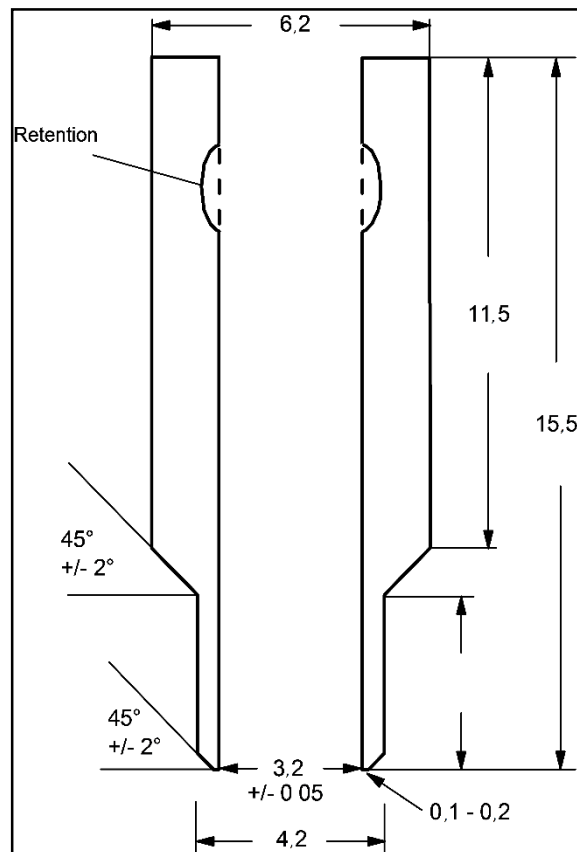


Abbildung 9:
Acrylglastube im Querschnitt. Alle Angaben in mm falls nicht anders beschriftet.

b) Befüllen der Acrylglastuben

Vor der Befüllung der mit zwei Retentionen versehenen Acrylglastuben wurde der nicht konische Anteil der Tube mit einem Klebefilm verschlossen und in einer Halterung befestigt. Kurz vor der Verklebung erfolgte die Befüllung der Tube mit dem dualhärtenden Komposit. Multicore Flow (Ivoclar Vivadent). Hierfür wurde die vom Hersteller vorgeschriebene Applikationsspritze bis zur Basis der Tube eingeführt, diese dann blasenfrei und im Überschuss befüllt. Der Überschuss wurde mithilfe eines Anmischblockblättchens plan im Bereich des konischen Endes der Tube abgestrichen. Nach der vom Hersteller angegebenen Wartezeit zur Selbstaushärtung von 4-5 Minuten hat sich als Folge der durch die Retention gerichteten Abbindekontraktion des Füllkomposits ein Niveauunterschied von 50-100 µm zwischen Kompositoberfläche und Tubenring ausgebildet. Auf der konischen Seite der Tube entstand durch die Abbindung eine Sauerstoffinhibitionsschicht, welche einen direkten Verbund zu einem Kompositkleber ohne zusätzliche Konditionierung des Füllkomposits ermöglicht hat.

c) Vorbereitung der Keramik

Bevor die Klebeflächen mit einem Universalprimer [4] konditioniert wurden, wurden die Keramiken entsprechend der Unterkapitel 3 bis 6 vorbehandelt. Der hierbei verwendete Primer Monobond Plus (Ivoclar Vivadent) wurde mit einem Einmalpinsel im Überschuss auf die Klebefläche aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von 60 Sekunden mit ölfreier Luft 15 Sekunden trocken geblasen.

d) Klebevorrichtung

In der Abbildung 10 ist eine Konstruktionszeichnung der in dieser Untersuchung verwendeten Klebevorrichtung [22] abgebildet, welche gewährleistet, dass eine rein axiale Verklebung mit einem definierten Anpressdruck durchgeführt wurde. Der Anpressdruck von 750 Gramm ergibt sich aus dem Gesamtgewicht des Schlittens, welcher über zwei Linearführungen mit der Basis der Klebevorrichtung verbunden ist (oberer Teil der Abbildung 10). An dem unteren Teil des Schlittens ist eine Halterung für die Aufnahme des nicht konischen Teils der Acrylglastube integriert. Diese Halterung ist mit einer Feststellschraube (M2) versehen, die zur Fixierung der Acrylglastube dient. Zum Absenken des Schlittens in Richtung Basis dient eine weitere Schraube (M4), links in der Abbildung 10 zu erkennen.

Der Probekörper wurde mit der Klebefläche nach oben liegend auf ein Silikonkissen gelegt, welches geringe Oberflächenunebenheiten ausglich und so eine verkantungsfreie axiale Verklebung unterstützte. Um weiterhin einen verkantungsfreien Sitz sicherzustellen, wurde die Fixierungsschraube (M2) unmittelbar vor dem Aufsetzen der Acrylglastube auf die Keramik wieder gelöst.

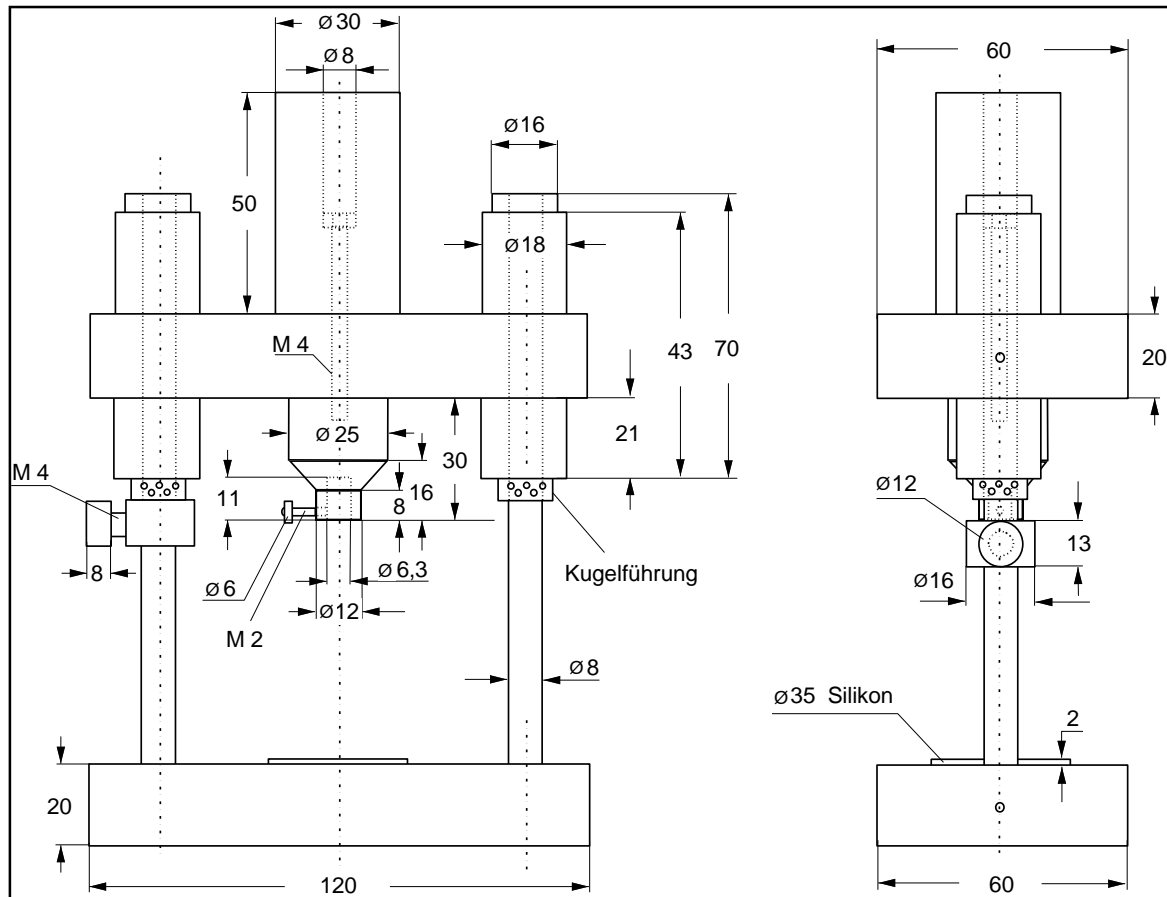


Abbildung 10:
Konstruktionszeichnung der Klebevorrichtung. Alle Angaben in mm falls nicht anders beschriftet.

e) Klebevorgang

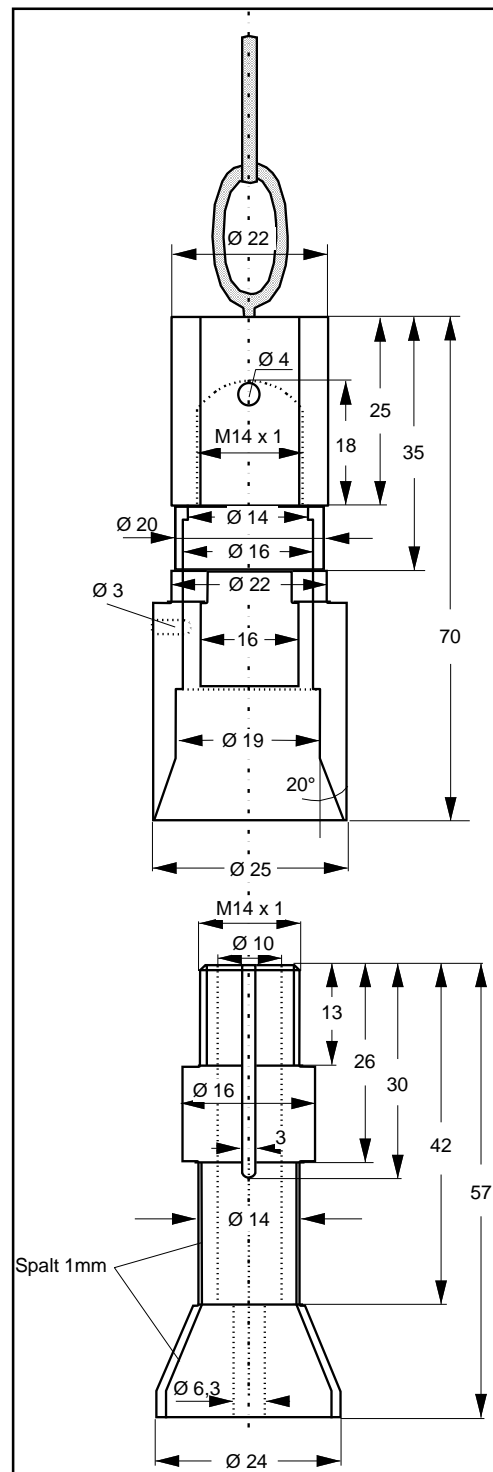
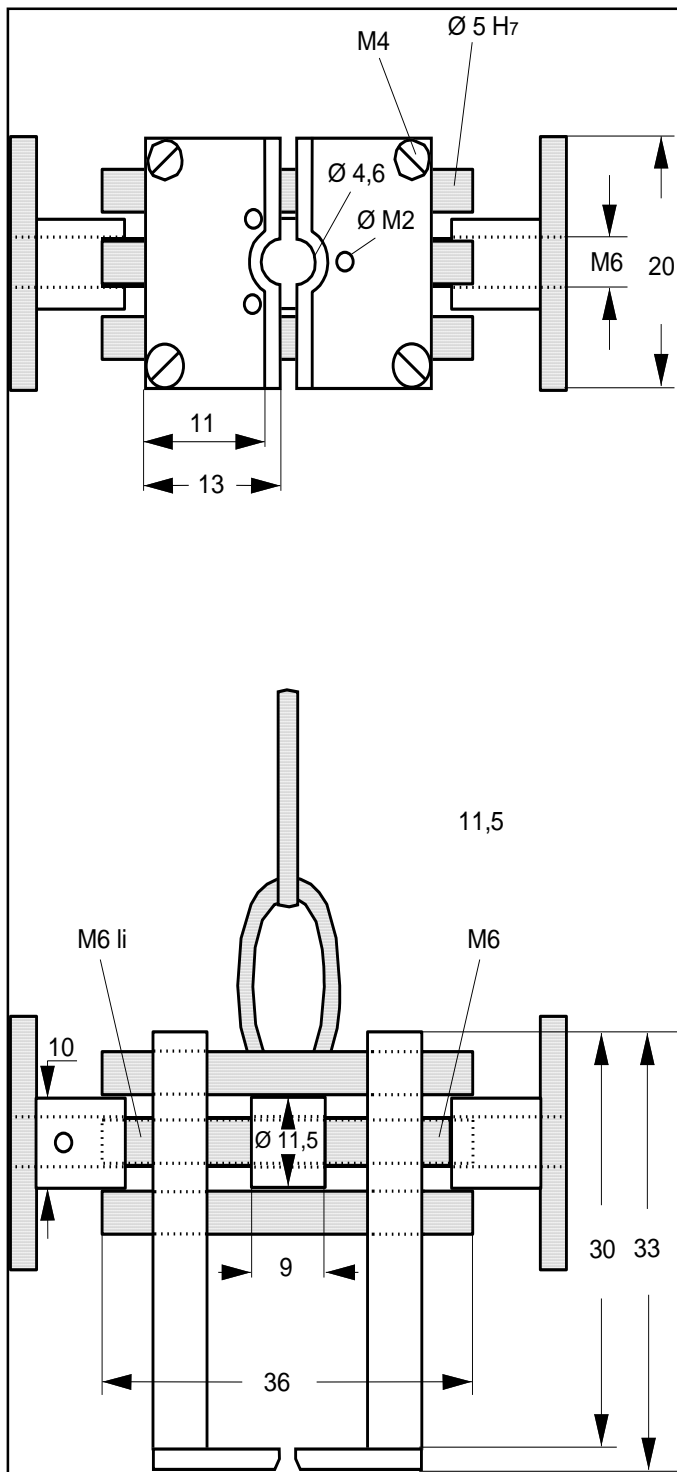
Um ein möglichst homogenes Klebergemisch zu erhalten, wurde ein geringer Teil des zuerst aus der Mischkanüle austretenden Klebers Multilink Automix (Ivoclar Vivadent) verworfen. Anschließend wurde die Acrylglastube blasenfrei und im Überschuss auf die Fläche des konisch zulaufenden Anteils befüllt. Durch die nach der Befüllung zurückbleibende Sauerstoffinhibitionsschicht konnte sich der Kleber im Rahmen des Abbindevorganges mit den Füllkomposit verbinden. Nach der bereits beschriebenen Fixierung der Tube konnte nach Lösung der Fixierschraube des Schlittens dieser vorsichtig abgesenkt werden, sodass die mit dem Kleber versehene Tube mittig und parallel zur Basis und somit auch zum Probekörper zu liegen kam. Anschließend wurde die Fixierschraube der Tube gelöst, um ein Verkanten auszuschließen. Überschüssiger Kleber wurde mit einem Schaumstoffpellet vorsichtig entfernt und die Klebefuge mittels des Glyceringels Liquid Strip (Ivoclar Vivadent) vor Sauerstoffeinwirkung geschützt. Nach einer initialen 5-minütigen Härtung bei Raumtemperatur wurden die Proben von zwei Seiten für jeweils 20 Sekunden mit einer Halogenpolymerisationslampe (Demetron Optilux 501, Kerr Corporation, West Collins, USA) bei ca. 1,5 cm Abstand lichtgehärtet und anschließend in einem Lichtofen (Heraflash, Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) für 90 Sekunden endpolymerisiert.

10. Lagerung

Die jeweiligen Test- und Kontrollgruppen (je 16 Proben) wurden randomisiert in zwei Untergruppen unterteilt. Jede Untergruppe (je 8 Proben) wurde einer der folgenden zwei Lagerungsbedingungen zugewiesen. Die Proben der Lagerungsbedingung 003D wurden für drei Tage in einem 37°C warmen Wasserbad gelagert. Die Proben der Lagerungsbedingung 150D wurden in einem Wasserbad mit 37°C für 150 Tage gelagert. Dieser Lagerungszeitraum wurde insgesamt 5 Mal in einem Abstand von 3 Wochen von jeweils 7.500 Zyklen in einer Thermocycling-Testapparatur (Willytec, München, Deutschland) unterbrochen. Ein Zyklus beinhaltete einen Temperaturwechsel von 55°C auf 5°C und von 5°C auf 55°C, was eine Anzahl von insgesamt 75.000 Temperaturwechselbelastungen (37.500 Zyklen) ergibt. Die Proben blieben jeweils für 30 Sekunden in einem Wasserbad, der Wechsel zwischen den Bädern dauerte 6 Sekunden. Um die Proben vor mechanischen Einflüssen zu schützen, wurden diese in einem Drahtgeflecht aufbewahrt.

11. Debonding

In Anlehnung an DIN 53288 (Lösen der Klebung mittels Zugkraft axial senkrecht zur Klebefläche) wurden die Proben nach Ablauf der Zeitserien im axialen Zugversuch gelöst. Für die Lösung der Klebung wurden die verklebten Prüfkörper in eine spezielle Abzugsvorrichtung einer Universalprüfmaschine (Zwick Z010/TN2A, Ulm, Deutschland) eingespannt [22]. Die Konstruktionszeichnung der Abzugsvorrichtung ist in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt. Der obere Teil der Abzugsvorrichtung ist in der rechten Zeichnung dargestellt. Im Innenteil des oberen Elements befinden sich drei Spannbacken, die den Korpus der Tube umfassen. Durch Eindrehen des Innenteils in das konische Außenteil werden die Spannbacken gegen die Acrylglastube gedrückt und jene somit in Position gehalten. Der untere Teil der Abzugsvorrichtung ist in der linken Abbildung dargestellt. In den beiden halbkreisförmigen Ausbuchtungen der Halterung befindet sich der Hals der Tube, wodurch der Probekörper den Unterseiten der Haltebleche direkt plan anliegt. Um nun eine axiale Belastung auf die Klebefuge auszuüben, muss Zug auf die in beiden Zeichnungen dargestellten Ketten ausgeübt werden. Nach entsprechender Lagerungszeit wurden die Proben bei einer Zuggeschwindigkeit von 2 mm/min bis zum Bruch belastet. Um die Verbundfestigkeit der Klebung zu erhalten, errechnete das zur Materialprüfmaschine gehörige Computerprogramm den Quotienten aus Gesamtkraft (N) und der Gesamtklebefläche (mm^2).



Abbildungen 11 und 12:
Konstruktionszeichnungen der in dieser Untersuchung verwendeten Abzugsvorrichtung.
Alle Angaben in mm falls nicht anders beschriftet.

12. Versuchsdesign

Die bereits 1993 vorgestellte Versuchsanordnung [22] bildet die Grundlage des oben beschriebenen Versuchsdesigns. Der Verlauf vom Kleben bis zum Debonding wird in der Abbildung 13 noch einmal übersichtlich dargestellt.

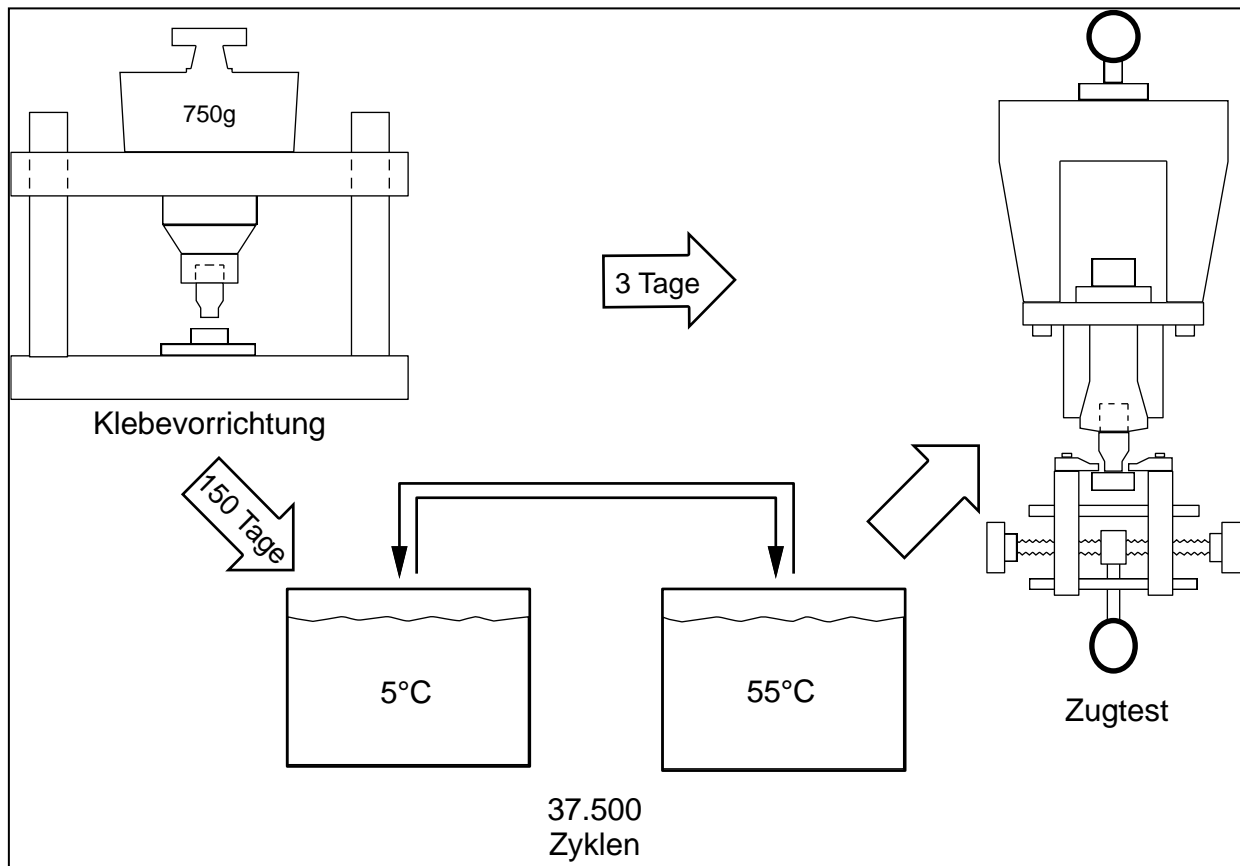


Abbildung 13:
Schematische Darstellung des Versuchsdesigns

13. Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse

Mittels eines Stereomikroskops (Zeiss S7, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) erfolgte die Untersuchung der Bruchmodi bei 30facher Vergrößerung bei jedem Probekörper. Bei Verbleiben des Klebers mit und ohne Tubenkomposit auf der verklebten Fläche lag ein kohäsiver Bruchmodus vor. Bei Ablösung des Klebers von der Keramikoberfläche wurde der Bruchmodus als adhäsiv eingestuft.

Bei anteiliger Verteilung von adhäsiven und kohäsiven Anteilen war der Bruchmodus gemischt adhäsiv/kohäsiv. Hierbei wurde der prozentuale Anteil des jeweiligen Bruchmodus von der Gesamtklebefläche angegeben.

14. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Nach der lichtmikroskopischen Untersuchung wurden je Gruppe drei repräsentative Proben im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Dazu wurde auf die Proben eine ca. 15 nm dicke Goldschicht aufgesputtert. Die REM-Bilder wurden anschließend bei einer Spannung von 15 keV und einem Abstand von 10 mm aufgenommen (XL 30 CP, Philips, Eindhoven, Niederlande). Die ausgewählten Vergrößerungen lagen hierbei zwischen 50- und 2000-facher Vergrößerung.

15. Statistische Auswertungen

Die statistische Auswertung der aus den Zugversuchen gewonnenen Daten erfolgte mit der Statistikprogrammiersprache „GNU-R“ (<http://www.r-project.org>).

Deskriptiv wurden für jede Gruppe Minima, Maxima, Median, 25ste Perzentile und 75ste Perzentile errechnet. Auf Normalverteilung hin wurden die einzelnen Gruppen mit dem Shapiro-Wilk-Test überprüft. Da einzelne Gruppen nicht normalverteilt waren, wurde in der Folge ein nichtparametrischer Test gewählt. Gruppenpaare wurden dementsprechend mithilfe des Wilcoxon-Rangsummentest auf statistisch signifikante Unterschiede hin untersucht (Signifikanzniveau: $p \leq 0,05$). Mit der Prozedur nach Bonferroni-Holm erfolgte die Korrektur des Alpha Fehlers bei multiplem Testen.

16. LOT-Nummern der verwendeten Materialien

Eine Übersicht der LOT-Nummern der verwendeten Materialien ist in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5:

Zusammenfassung der in dieser Untersuchung verwendeten Materialien mit LOT-Nummern

| Markenname | Art des Materials | Hersteller | LOT-Nummer |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------|
| IPS e.max Press | Lithiumdisilikatkeramik | Ivoclar Vivadent | H21370 |
| IPS ceramic etching-gel | Flusssäuregel | Ivoclar Vivadent | N04047 |
| Cerconbase 38 | Zirkonoxidkeramik | Dentsply Detrey | 20017175 |
| Fit Checker | Fließfähiges C-Silikon | GC Corporation | 0911021 |
| Monobond Plus | Universalprimer | Ivoclar Vivadent | M35022 |
| Multilink Automix | Kompositkleber | Ivoclar Vivadent | M55053 |
| Liquid Strip | Glycerigel | Ivoclar Vivadent | M32317 |
| Multicore Flow | Füllkomposit | Ivoclar Vivadent | N55968 |
| Ethylcellulose | Schutzlackbasis | Dow Chemical Company | 5245KA |

III. Ergebnisse

1. Deskriptive Statistik

In den folgenden Tabellen (Tabelle 6 und 7) sind die Minima, 25ste Perzentile, Mediane, 75ste Perzentile und Maxima der Resultate im MPa (N/mm²) für alle durchgeführten Versuche aufgelistet.

Tabelle 6:
Auflistung der Minima (MIN), 25ste Perzentile (P25), Mediane (MED), 75ste Perzentile (P75) und Maxima (MAX) aus den Zugversuchen der mit Lithiumdisilikatkeramik durchgeführten Versuche.

| Schutzlack | Kontamination | US-Medium | Lagerung | Min | P25 | MED | P75 | Max |
|------------|---------------|-----------|----------|------|------|------|------|------|
| Nein | Keine | Keins | 003D | 16,5 | 21,4 | 42,4 | 44,3 | 49,2 |
| | | | 150D | 21,9 | 29,1 | 31,2 | 32,9 | 43,3 |
| | Speichel | Keins | 003D | 6,3 | 14,9 | 18 | 20,1 | 25,2 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 1,8 | 3,8 | 4,7 |
| | | Ethanol | 003D | 8,3 | 14,2 | 20,1 | 22,9 | 25,8 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 2,1 | 4,2 | 5,3 |
| | | Aceton | 003D | 11,1 | 14,7 | 16,6 | 19,2 | 23,9 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 1,1 | 1,7 | 2,1 |
| | Silikon | Keins | 003D | 0 | 8,8 | 11,2 | 16,6 | 23,4 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Ethanol | 003D | 0 | 0 | 9,6 | 12,3 | 14,3 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Aceton | 003D | 0 | 0 | 8,3 | 9,9 | 12,9 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ja | Keine | Ethanol | 003D | 19,1 | 26,8 | 37,1 | 42,9 | 47,4 |
| | | | 150D | 17,2 | 17,6 | 19,1 | 23,3 | 34,3 |
| | | Aceton | 003D | 13,6 | 17,3 | 22,1 | 33,7 | 52,8 |
| | | | 150D | 12 | 17,1 | 27,9 | 29,8 | 36,4 |
| | Speichel | Ethanol | 003D | 25,9 | 33,5 | 37,5 | 43,7 | 47,8 |
| | | | 150D | 15,3 | 17,4 | 18,9 | 21,2 | 22,3 |
| | | Aceton | 003D | 21,8 | 28,7 | 31,9 | 36,2 | 48,9 |
| | | | 150D | 5,9 | 12,5 | 17,1 | 23,2 | 27,9 |
| | Silikon | Ethanol | 003D | 25,1 | 29,6 | 35,2 | 39,9 | 41,8 |
| | | | 150D | 15,5 | 18,1 | 20,9 | 25,8 | 27,6 |
| | | Aceton | 003D | 16,2 | 27,4 | 30,6 | 32,7 | 42,2 |
| | | | 150D | 16,4 | 18,5 | 22,2 | 24,9 | 31,1 |

Die Werte sind in MPa (N/mm²) angegeben; KUS: Keine Ultraschallbadreinigung; KKO: Keine Kontamination. US-Medium: Ultraschallmedium. Speichel: Kontamination erfolgte mit Speichel; Silikon: Kontamination erfolgte mit Silikon; Ethanol: Reinigung im ethanolgefüllten Ultraschallbad ; Aceton: Reinigung im acetongefüllten Ultraschallbad; 003D: 3-tägige Lagerung im 37°C warmen Wasserbad; 150D: 150-tägige Lagerung im 37°C warmen Wasserbad mit zusätzlicher Temperaturwechselbelastung

Tabelle 7:

Auflistung der Minima (MIN), 25ste Perzentile (P25), Mediane (MED), 75ste Perzentile (P75) und Maxima (MAX) aus den Zugversuchen der mit Zirkonoxidkeramik durchgeführten Versuche.

| Schutzlack | Kontamination | US-Medium | Lagerung | Min | P25 | MED | P75 | MAX |
|------------|---------------|-----------|----------|------|------|------|------|------|
| Nein | Keine | Keins | 003D | 13,8 | 26,2 | 36,3 | 44,3 | 54,5 |
| | | | 150D | 25,1 | 28,7 | 31,3 | 33,6 | 41,8 |
| | Speichel | Keins | 003D | 0 | 0 | 0 | 0 | 14,7 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Ethanol | 003D | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,6 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Aceton | 003D | 0 | 6,7 | 10,8 | 15,5 | 20,9 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 2,5 |
| | Silikon | Keins | 003D | 0 | 8,5 | 16,5 | 19,6 | 32,2 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | Ethanol | 003D | 0 | 7,9 | 11,7 | 15,2 | 27,6 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 1,5 | 3,4 | 4,2 |
| | | Aceton | 003D | 0 | 12,1 | 17,8 | 19,3 | 24,5 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 1,9 | 6,4 | 7,7 |
| Ja | Keine | Ethanol | 003D | 25,1 | 34,5 | 42,1 | 47,3 | 52,8 |
| | | | 150D | 22,3 | 23,2 | 26,9 | 31,6 | 38,5 |
| | | Aceton | 003D | 33,5 | 38,9 | 43,9 | 49,4 | 52 |
| | | | 150D | 22,5 | 27,2 | 31,4 | 33,7 | 36,1 |
| | Speichel | Ethanol | 003D | 22,5 | 26,1 | 30,5 | 35,9 | 42,9 |
| | | | 150D | 15,2 | 19,8 | 22,7 | 24,7 | 26,7 |
| | | Aceton | 003D | 5,3 | 18,2 | 22,3 | 32,1 | 39,1 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0,3 | 17,8 |
| | Silikon | Ethanol | 003D | 30,1 | 35,4 | 40,9 | 48,8 | 59,7 |
| | | | 150D | 16,8 | 19,2 | 22,2 | 25,4 | 29,3 |
| | | Aceton | 003D | 15,1 | 18,2 | 20,4 | 25,9 | 41,6 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0,5 | 2,62 | 18,2 |

Die Werte sind in MPa (N/mm²) angegeben; KUS: Keine Ultraschallbadreinigung; KKO: Keine Kontamination. US-Medium: Ultraschallmedium. Speichel: Kontamination erfolgte mit Speichel; Silikon: Kontamination erfolgte mit Silikon; Ethanol: Reinigung im ethanolgefüllten Ultraschallbad; Aceton: Reinigung im acetongefüllten Ultraschallbad; 003D: 3-tägige Lagerung im 37°C warmen Wasserbad; 150D: 150-tägige Lagerung im 37°C warmen Wasserbad mit zusätzlicher Temperaturwechselbelastung

2. Shapiro-Wilk-Test

Die p-Werte aus dem Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung sind aus den folgenden Tabellen 8 und 9 zu entnehmen. Nicht normalverteilte Gruppen ($p \leq 0,05$) sind mit einem Sternchen(*) gekennzeichnet.

Tabelle 8:
Ergebnisse (p-Werte) aus dem Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung für die Lithiumdisilikatkeramik e.max Press.

| | SPE | | | SIL | | | KKO | | |
|--------------|------|-------|------|------|------|------|--------|-------|-------|
| | ALK | KET | KUS | ALK | KET | KUS | KUS | ALK | KET |
| EC1.....003D | 0,65 | 0,77 | | 0,25 | 0,84 | | | 0,59 | 0,204 |
| EC1... .150D | 0,89 | 0,86 | | 0,35 | 0,8 | | | *0,01 | 0,36 |
| EC0.....003D | 0,53 | 0,67 | 0,43 | 1 | 0,06 | 0,85 | *0,036 | | |
| EC0... .150D | 0,12 | 0,053 | 0,11 | 1 | 1 | 1 | 0,45 | | |

(* $p \leq 0,05$: Die Werte der Gruppe sind nicht normalverteilt)

Die Kodierung der einzelnen Gruppen ist den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

Tabelle 9:
Ergebnisse (p-Werte) aus dem Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung für die Zirkonoxidkeramik Cerconbase 38.

| | SPE | | | SIL | | | KKO | | |
|------------|----------|----------|----------|--------|----------|------|------|------|-------|
| | ALK | KET | KUS | ALK | KET | KUS | KUS | ALK | KET |
| EC1...003D | 0,48 | 0,83 | | 0,49 | 0,083 | | | 0,68 | *0,34 |
| EC1...150D | 0,64 | *2,6E-06 | | 0,99 | *0,00015 | | | 0,18 | 0,76 |
| EC0..003D | *1,1E-06 | 0,68 | *1,1E-06 | 0,59 | *3,6E-01 | 0,61 | 0,78 | | |
| EC0..150D | 1 | *0,00018 | 1 | *0,011 | *0,019 | 1 | 0,78 | | |

(* $p \leq 0,05$: Die Werte der Gruppe sind nicht normalverteilt)

Die Kodierung der einzelnen Gruppen ist den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

3. Graphische Darstellung der Ergebnisse

Die Abbildungen 14-17 beinhalten in Konsequenz aus den Ergebnissen des Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung die deskriptive Statistik der einzelnen Gruppen aus den Zugversuchen in Form je eines Boxplots. Zwecks einer besseren Übersicht sind die Diagramme in verwendete Keramik und Lagerungsbedingung unterteilt.

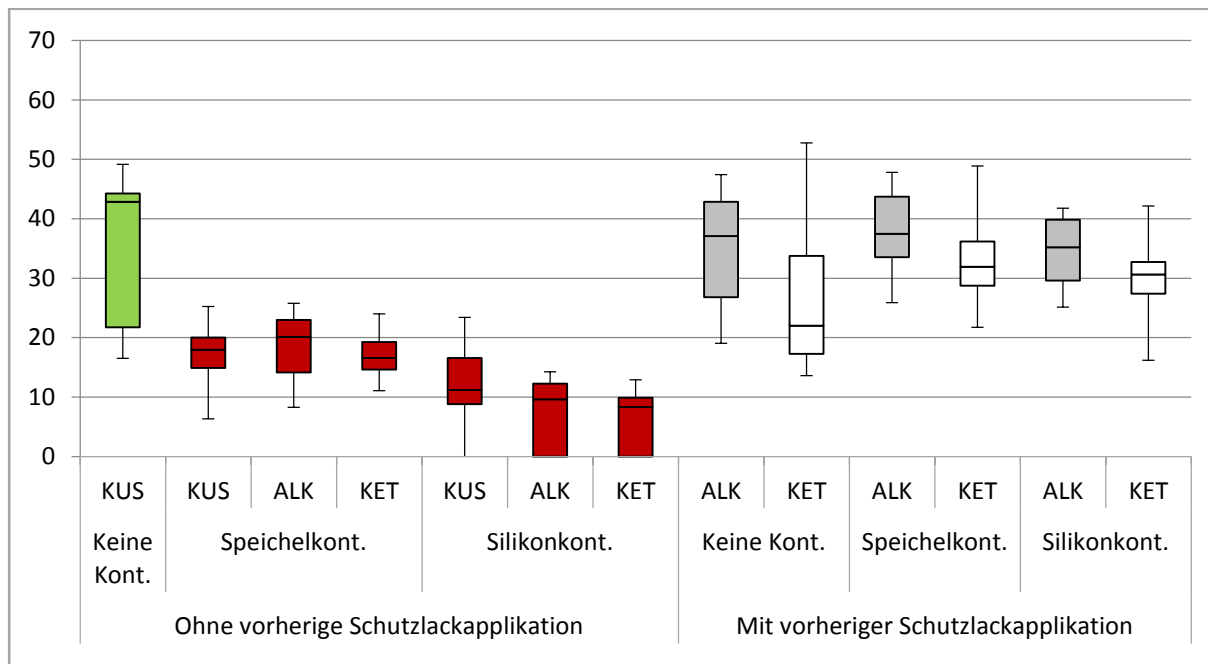


Abbildung 14:
Boxplot des Klebeverbundes (MPa) eines Kompositklebers zu Lithiumdisilikatkeramik nach 3-tägiger Lagerung in 37°C Wasser. Negativkontrollen sind rot, Positivkontrollen grün und Testgruppen grau dargestellt. Kein US: Keine Ultraschallreinigung; ALK: Reinigung im ethanolgefüllten Ultraschallbad ; KET: Reinigung im acetongefüllten Ultraschallbad; Keine Kont.: Keine Kontamination; Speichelkont.: Speichelkontamination; Silikonkont.: Silikonkontamination

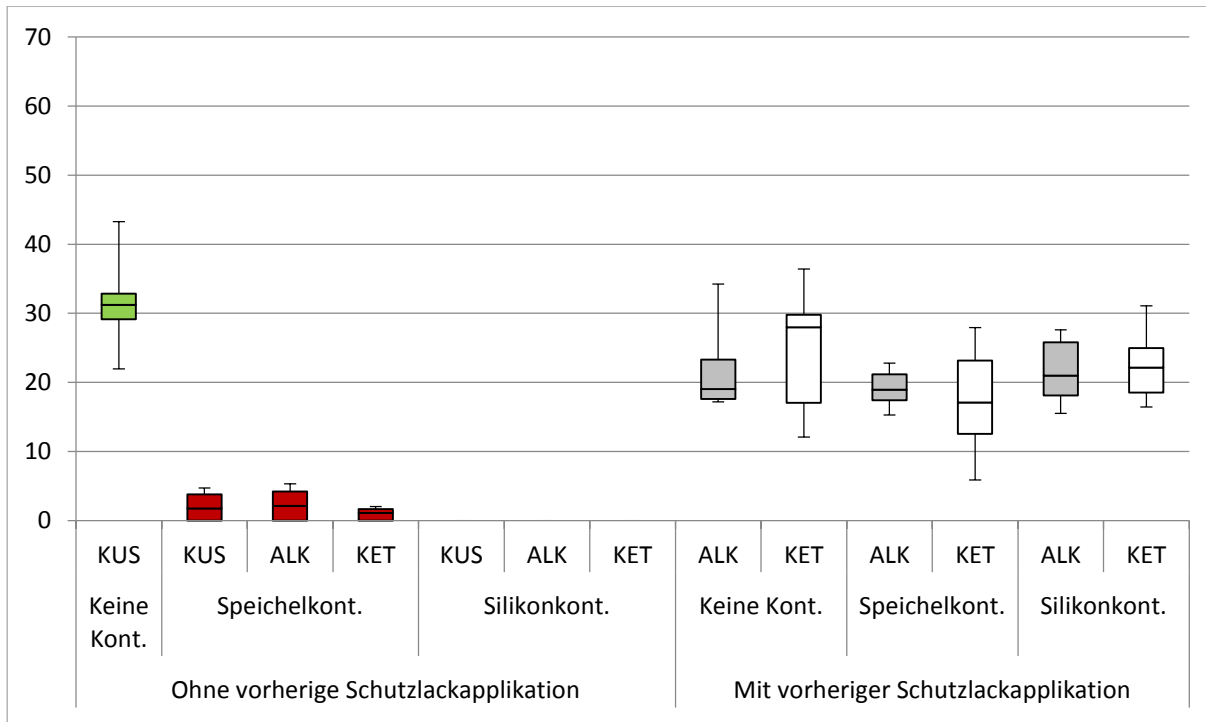


Abbildung 15:

Boxplot des Klebeverbundes (MPa) eines Kompositklebers zu Lithiumdisilikatkeramik nach 150-tägiger Lagerung in 37°C Wasser und künstlicher Alterung. Negativkontrollen sind rot, Positivkontrollen grün und Testgruppen grau dargestellt. Kein US: Keine Ultraschallreinigung; ; ALK: Reinigung im ethanolgefüllten Ultraschallbad; KET: Reinigung im acetongefüllten Ultraschallbad; Keine Kont.: Keine Kontamination; Speichelkont.: Speichelkontamination; Silikonkont.: Silikonkontamination

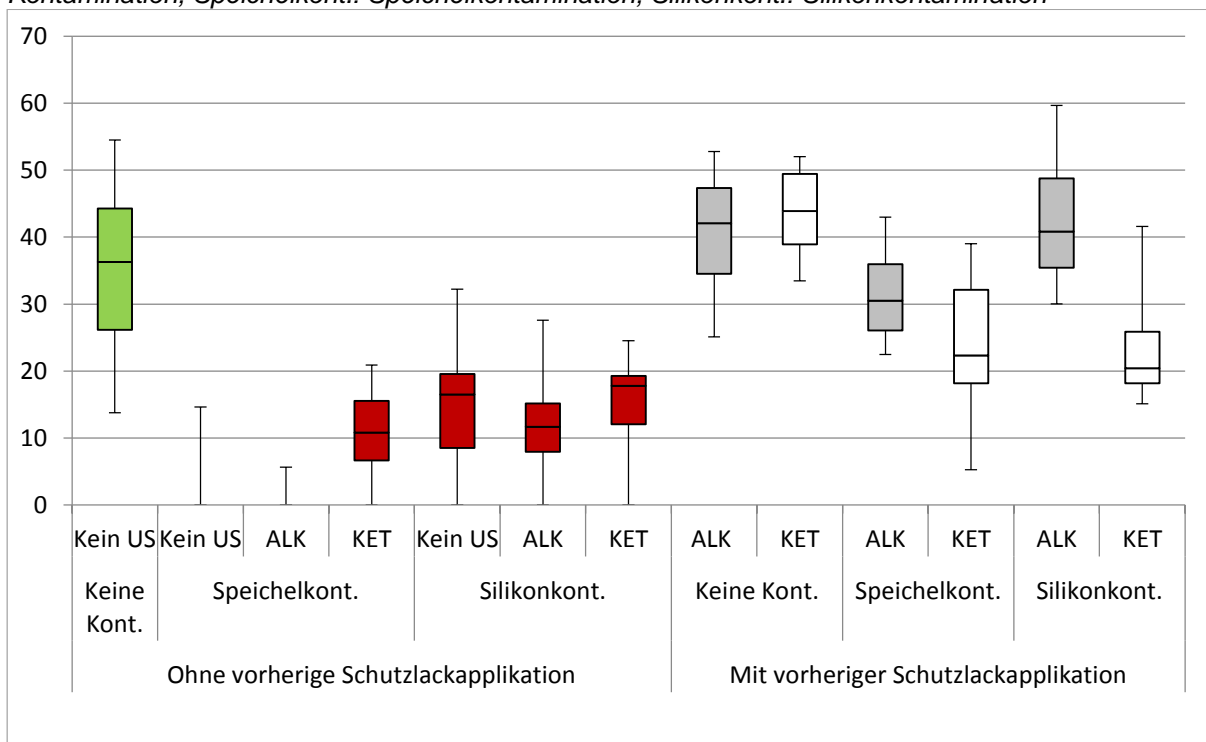


Abbildung 16:

Boxplot des Klebeverbundes (MPa) eines Kompositklebers zu Zirkonoxidkeramik nach 3-tägiger Lagerung in 37°C Wasser. Negativkontrollen sind rot, Positivkontrollen grün und Testgruppen grau dargestellt. Kein US: Keine Ultraschallreinigung; ALK: Reinigung im ethanolgefüllten Ultraschallbad; KET: Reinigung im acetongefüllten Ultraschallbad; Keine Kont.: Keine Kontamination; Speichelkont.: Speichelkontamination; Silikonkont.: Silikonkontamination

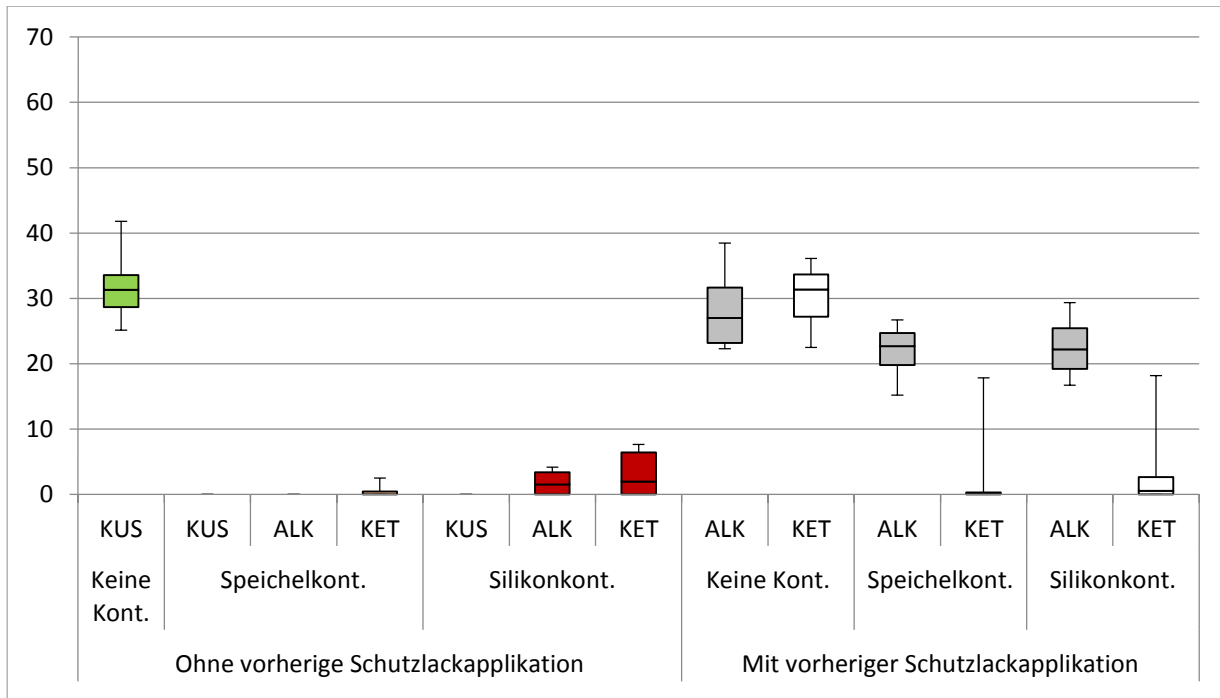


Abbildung 17:

Boxplot des Klebeverbundes (MPa) eines Kompositklebers zu Zirkonoxidkeramik nach 150-tägiger Lagerung in 37°C Wasser und künstlicher Alterung. Negativkontrollen sind rot, Positivkontrollen grün und Testgruppen grau dargestellt. Kein US: Keine Ultraschallreinigung; ALK: Reinigung im ethanolgefüllten Ultraschallbad; KET: Reinigung im acetongefüllten Ultraschallbad; Keine Kont.: Keine Kontamination; Speichelkont.: Speichelkontamination; Silikonkont.: Silikonkontamination

4. Einfluss von Kontamination auf den Klebeverbund

Der Vergleich der Positivkontrollen (EC0-KKO-KUS) mit den nicht gereinigten Negativkontrollen (EC0-SPE-KUS; EC0-SIL-KKO) der jeweiligen Keramik ergab nach 3 Tagen Lagerung sowie nach 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung einen statistisch signifikanten Unterschied ($p \leq 0,05$). Hierbei erlangte die Positivkontrolle ihren Maximalwert nach 3 Tagen Lagerung von 42,4 MPa bei Lithiumdisilikatkeramik und 36,6 MPa bei Zirkonoxidkeramik. Unabhängig von der Art der Kontamination oder Keramik erreichten die Negativkontrollen keinen Verbundwert von über 18 MPa.

5. Einfluss des Schutzlacks auf den Klebeverbund

a) Wirkung des Schutzlacks auf den Klebeverbund

Bis auf die ethanolgereinigte Lithiumdisilikatkeramiktestgruppe (EP-EC1-KKO-ALK) nach 150 Tagen Lagerung war beim Vergleich der Positivkontrollen (EC0-KKO-KUS) mit den nicht kontaminierten Testgruppen (EC1-KKO-ALK/KET) der jeweiligen Keramik nach 3 Tagen Lagerung sowie nach 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung kein statistisch signifikanter Unterschied ($p > 0,05$) nachweisbar. Nach 3 tägiger Lagerung übertraf der Maximalwert der Zirkonoxidkeramiktestgruppe (ZI-EC1-KKO-KET) mit 43,9 MPa sogar den Maximalwert der entsprechenden Positivkontrolle. Auch die Lithiumdisilikatkeramiktestgruppe (EP-EC1-KKO-ALK) erreichte mit 37,1 MPa annähernd den Maximalwert der entsprechenden Positivkontrolle.

b) Wirkung des Schutzlacks vor Kontamination

Beim Vergleich der Positivkontrollen (EC0-KKO-KUS) mit den kontaminierten Testgruppen beider Keramiken (EC1-SPE/SIL-ALK/KET) war nach 3 Tagen Lagerung kein signifikanter Unterschied nachweisbar ($p > 0,05$). Nach 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung waren bei den Testgruppen statistisch signifikant geringere Verbund-Werte nachweisbar ($p \leq 0,05$). Diese Testgruppen erzielten nach 3 Tagen Lagerung und Ethanolreinigung Maximalwerte zwischen 30,5 MPa und 40,9 MPa. Dieser sank nach 150 Tagen Lagerung auf maximal 22,7 MPa.

Beim Vergleich der kontaminierten Testgruppen der Lithiumdisilikatkeramik mit den korrespondierenden ungereinigten Negativkontrollen (EP-EC0-SIL/SPE-KUS) unabhängig vom Reinigungsmedium (KET/ALK) war nach 3 Tagen Lagerung sowie nach 150 Tagen Lagerung die Klebeverbundwerte der Testgruppen statistisch signifikant größer zu den Negativkontrollen ($p \leq 0,05$). Die Verbundwerte der Testgruppen lagen hierbei deutlich über den Verbundwerten der Negativkontrollen.

Beim Vergleich der kontaminierten Testgruppen der Zirkonoxidkeramik mit den entsprechenden ungereinigten Negativkontrollen (ZI-EC0-SIL/SPE-KUS) stellte sich ebenfalls nach Ethanolreinigung statistisch signifikant höherer Verbund-Werte dar ($p \leq 0,05$). Die acetongereinigten kontaminierten Testgruppen unterschieden sich dagegen statistisch nicht signifikant ($p > 0,05$) von den entsprechenden ungereinigten Negativkontrollen. Ausnahme hierbei war die speichelkontaminierte Testgruppe nach

3-tägiger Lagerung. Maximal erreichten die ungereinigten Negativkontrollen nach 3 Tagen Lagerung 18 MPa, wobei der Verbund aber nach 150 Tagen Lagerung auf 1,8 MPa sank.

6. Einfluss verschiedener Reinigungsmedien auf den Klebeverbund

Beim Vergleich der Positivkontrollen mit den gereinigten Negativkontrollen (EC0-SIL/SPE-ALK/KET) beider Keramiken ergab die statistische Auswertung nach 3 Tagen Lagerung sowie nach 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung statistisch signifikant höhere Verbund-Werte bei den Positivkontrollen ($p \leq 0,05$). Hierbei erreichten die gereinigten Negativkontrollen nach 3 Tagen Lagerung Maximalwerte zwischen 8,3 MPa und 20,1 MPa bei Lithiumdisilikatkeramik und maximal 11,7 MPa bei Zirkonoxidkeramik.

Bis auf die mit Aceton gereinigte und mit Speichel kontaminierten Lithiumdisilikatkeramiktestgruppe nach 3-tägiger Lagerung war kein statistisch signifikanter Unterschied ($p > 0,05$) beim Vergleich zwischen den ungereinigten (EC0-SIL/SPE-KUS) Negativkontrollen und den gereinigten (EC0-SIL/SPE-ALK/KET) Negativkontrollen nach 3 Tagen Lagerung sowie nach 150 Tagen Lagerung nachweisbar. Keine der angesprochenen Negativkontrollgruppen erreichte einen Maximalwert von über 2,1 MPa nach 150-tägiger Lagerung mit künstlicher Alterung.

7. Einfluss der künstlichen Alterung auf den Klebeverbund

Beim Vergleich der Langzeitlagerung der Lithiumdisilikatkeramiktestgruppen mit der korrespondierenden Kurzzeitlagerung war bis auf acetongereinigte silikonkontaminierte Testgruppe sowie die acetongereinigte unkontaminierte Testgruppe signifikant geringere Verbundwerte nachweisbar, welche der längeren Lagerungsdauer von 150 Tagen geschuldet sind ($p \leq 0,05$).

Bei den Negativkontrollgruppen der Lithiumdisilikatkeramik war beim Vergleich der Langzeitlagerung mit künstlicher Alterung mit der Kurzzeitlagerung bei der Positivkontrolle sowie bei den silikonkontaminierten Negativkontrollen in beiden Reinigungsmedien keine statistisch signifikanten Unterschiede erkennbar ($p > 0,05$).

Bedingt durch die längere Lagerungsdauer von 150 Tagen und der Thermowechselbelastung nahmen die Verbundwerte beim Vergleich der verschiedenen Lagerungsbedingungen bei den Zirkonoxidkeramiktestgruppen statistisch signifikant ab ($p \leq 0,05$). Ausnahme waren hierbei die ethanolgereinigte unkontaminierte Testgruppe sowie die mit Speichel kontaminierte und ethanolgereinigte Testgruppe

Beim Vergleich der Langzeitlagerung mit künstlicher Alterung mit der Kurzzeitlagerung der Negativ- und Positivkontrollen der Zirkonoxidkeramikproben war mit Ausnahme der ungereinigten silikonkontaminierten Negativkontrolle, sowie bei den acetongereinigten speichel- und silikonkontaminierten Negativkontrollen, trotz der längeren Lagerungsdauer, kein statistisch signifikanter Abfall der Verbundwerte nachweisbar ($p > 0,05$).

8. Lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse

Die folgenden Abbildungen (Abbildungen 18 und 19) stellen das arithmetisch gemittelte Verhältnis zwischen adhäsiven zu kohäsiven Bruchmodi graphisch dar.

Anteil am Bruchmodus in %

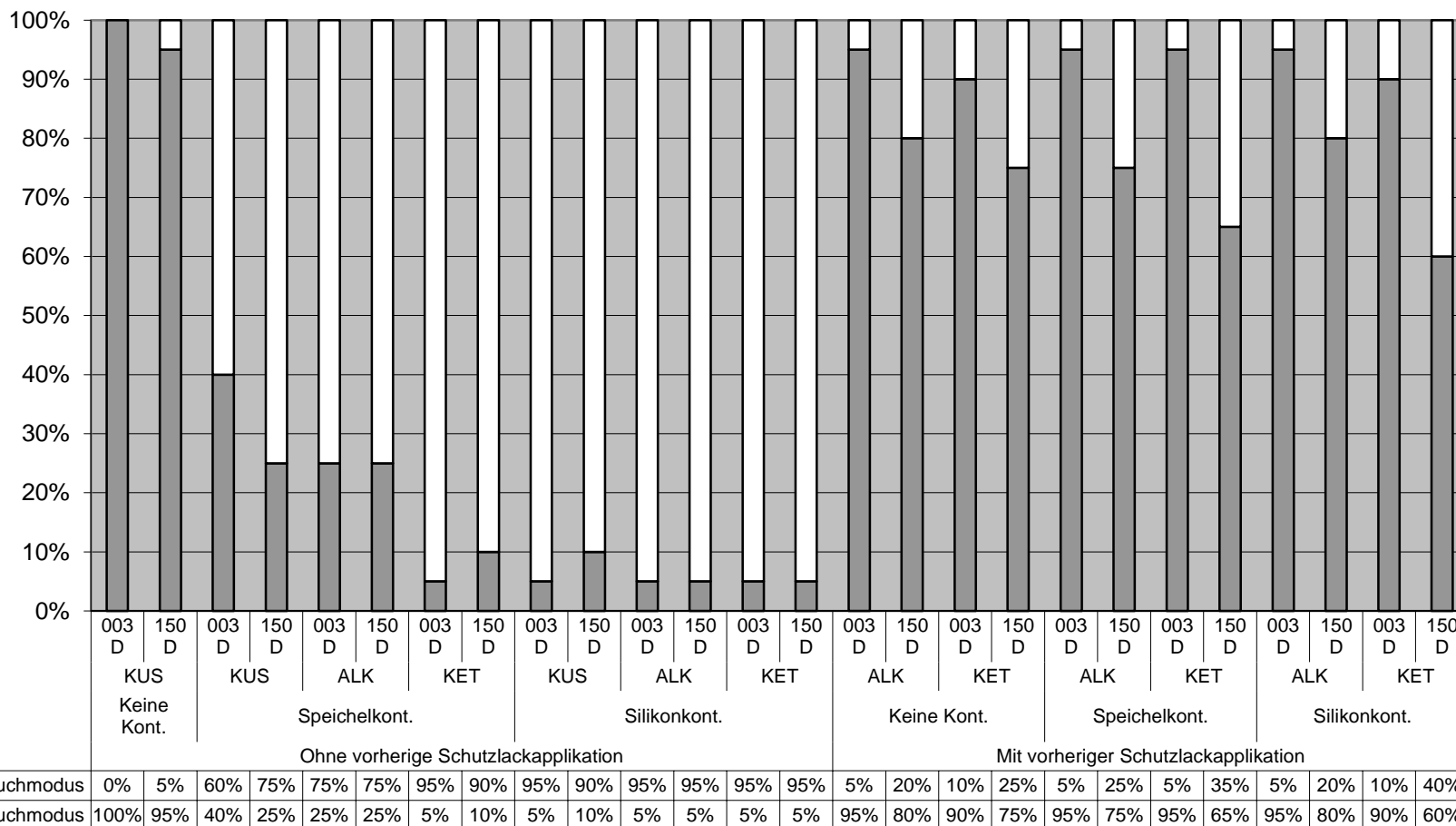


Abbildung 18:

Graphische Darstellung der im Lichtmikroskop ermittelten und arithmetisch gemittelten Verhältnisse der verschiedenen Bruchmodi der verschiedenen Test und Kontrollgruppen, in denen Prüfkörper aus Lithiumdisilikatkeramik verwendet wurden, im direkten Vergleich zwischen 3 Tagen Lagerung (003D) und 150 Tagen Lagerung (150D)

Anteil am Bruchmodus in %

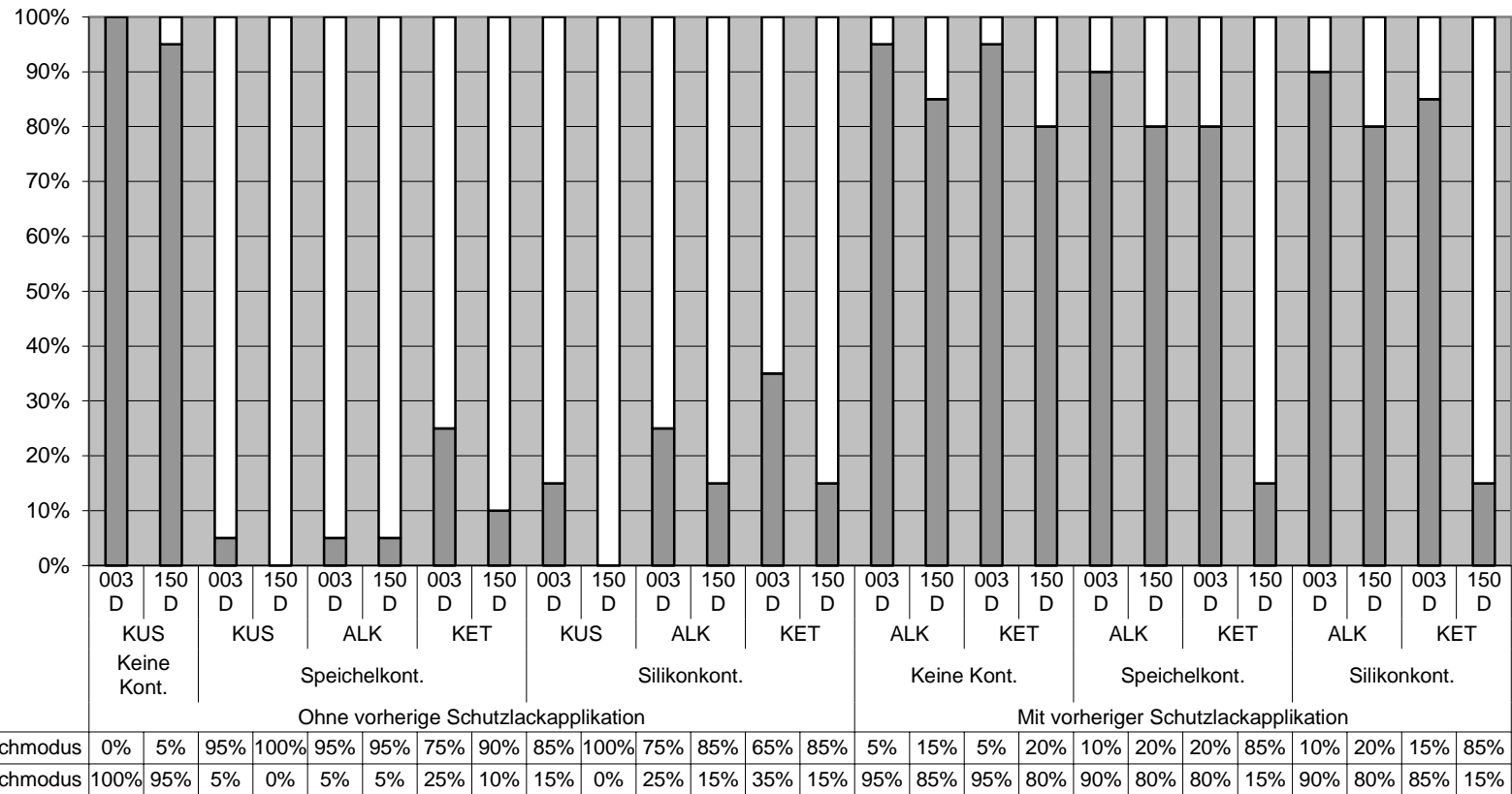
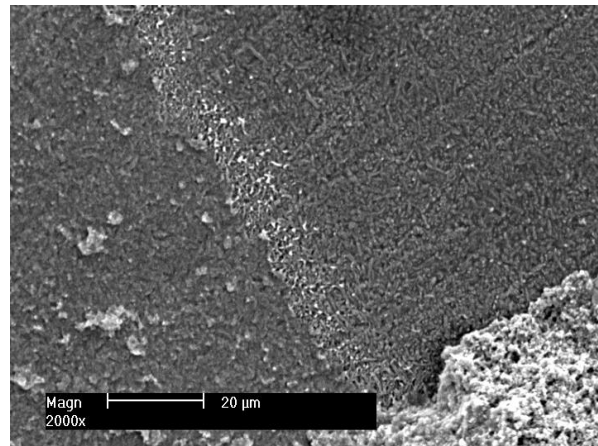
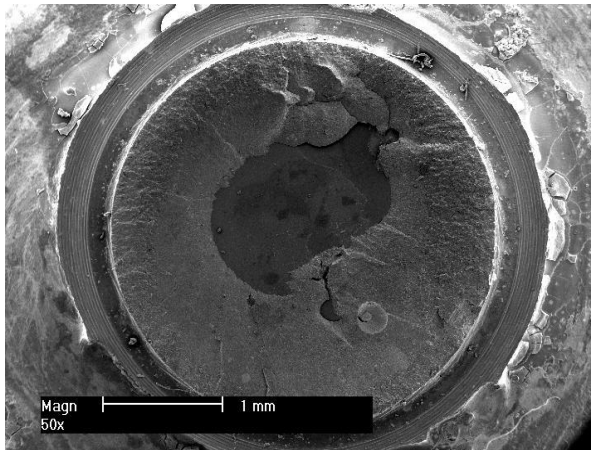


Abbildung 19:

Graphische Darstellung der im Lichtmikroskop ermittelten und arithmetisch gemittelten Verhältnisse der verschiedenen Bruchmodi der verschiedenen Test und Kontrollgruppen, in denen Prüfkörper aus Zirkonoxidkeramik verwendet wurden, im direkten Vergleich zwischen 3 Tagen Lagerung (003D) und 150 Tagen Lagerung (150D)

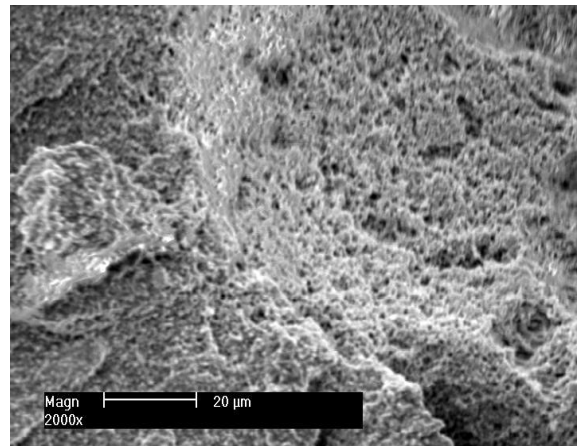
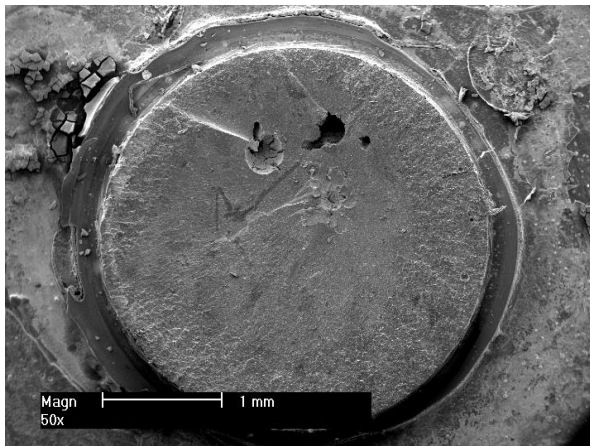
9. Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse

Die rasterelektronenmikroskopische Auswertung ausgewählter Proben bestätigte die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Bruchflächenanalyse. Die Abbildungen 20-25 zeigen exemplarisch die verschiedenen Varianten der Bruchmodi (rein kohäsiv, gemischt adhäsiv-kohäsiv und rein adhäsiv) in 50-facher und 2000-facher Vergrößerung.



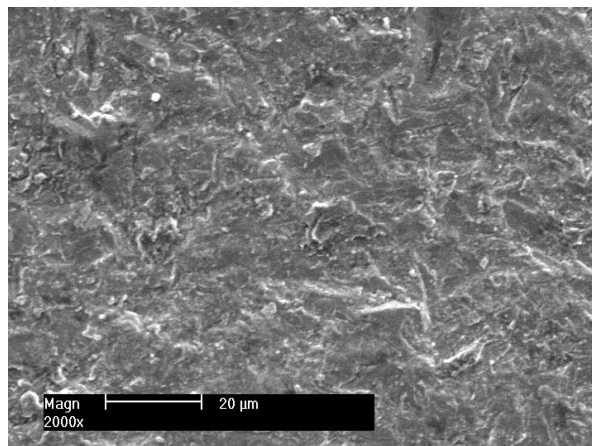
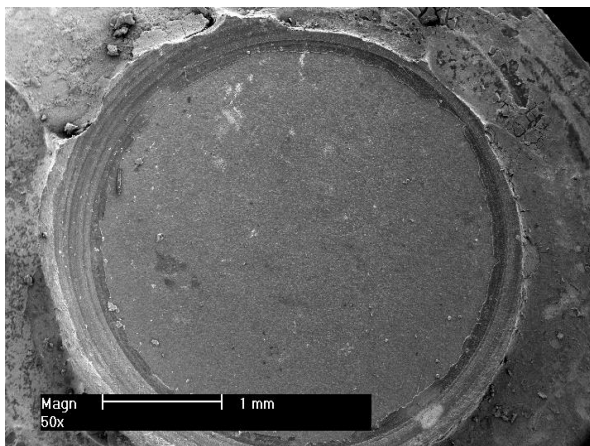
Abbildungen 20 und 21:

50-fache und 2000-fache Vergrößerung eines gemischt adhäsiv, kohäsiven Bruchs im Rasterelektronenmikroskop aus der Gruppe EP-EC1-SIL-ALK-003D. Wie in der 50-fachen Vergrößerung an der zentralen Abrisskante zu erkennen ist, hat hier der Bruch wahrscheinlich seinen Ursprung. In der 2000-fachen Vergrößerung ist unten rechts die beschriebene Abrisskante zu erkennen. Links im Bild befinden sich Kompositkleberreste. Im rechten Abschnitt des Bildes ist die geätzte Keramik erkennbar sowie mittig der Übergang zwischen der adhäsiven und kohäsiven Bruchfläche.



Abbildungen 22 und 23:

50-fache und 2000-fache Vergrößerung eines rein kohäsiven Bruchs im Rasterelektronenmikroskop aus der Gruppe ZI-EC0-KKO-KUS-003D. Die Abbildung der 2000-fachen Vergrößerung zeigt eine Vertiefung, von der auszugehen ist, dass diese die erste Schwachstelle des Verbundes und somit der Ursprung der Fraktur im Füllkomposit bzw. im Kompositkleber war. Die Ausschnittvergrößerung zeigt den Kantenübergang zwischen dem Ausgangspunkt des Versagens und der fortlaufenden Abrisskante, wobei es sich in der Tiefe der Kavität noch um Kompositkunststoff handelt.



Abbildungen 24 und 25:

50-fache und 2000-fache Vergrößerung eines rein adhäsiven Bruchs im Rasterelektronenmikroskop aus der Gruppe ZI-EC0-SPE-KET-150D. Bis auf die Tubenbegrenzung, welche bei der 2000-fachen Vergrößerung nicht zu erkennen ist, ist bei der Abschnittsvergrößerung nur das gestrahlte Mikrorelief zu erkennen.

IV. Diskussion

1. Diskussion der Methodik

a) Konditionierung der Oberflächen

Gemäß der Herstellerangaben [18] und entsprechender Fachliteratur [26] wurde die Lithiumdisilikatkeramik mit einem 5%igen Flusssäuregel für 20 Sekunden geätzt und umgehend weiterverarbeitet. Durch die Ätzung wurde die Glasphase, welche die kristallinen Strukturen umhüllt, soweit aufgelöst, dass sich ein feines Mikrorelief bildete und die Oberfläche vergrößert wurde [5]. Ebenfalls gemäß der Herstellerangaben [10] und der aktuellen Fachliteratur [26] wurde die Zirkonoxidkeramik mittels Abstrahlen (Korngröße 50 µm, 2,5 bar Druck, 1 cm Abstand) konditioniert [6]. Das Abstrahlen bewirkt ein Heraussprengen von einzelnen Keramikpartikeln und hinterlässt ebenfalls ein feines Mikrorelief.

b) Kontamination der Oberflächen

Bei dieser Untersuchung wurden zwei mögliche Kontaminationen in Kombination mit zwei Reinigungsverfahren und der mögliche Schutz der konditionierten Fläche vor Kontamination mittels eines Schutzlacks evaluiert. Bei Kontamination mit Speichel besteht die Annahme, dass Speichelbestandteile wie zum Beispiel Proteine, Kohlenwasserstoffe, Bakterien, Zelltrümmer etc. sich als dünne Schicht auf der Klebefläche ablagern und somit einen chemischen Verbund zwischen einem keramikspezifischen Primer und der konditionierten Keramikoberfläche negativ beeinträchtigen. Zusätzlich ist es möglich, dass die angesprochenen Anteile des Speichels das Mikrorelief bereits ausfüllen und dadurch der mikroretentive Verbund verschlechtert wird. Der negative Einfluss einer Speichelkontamination wurde in verschiedenen Untersuchungen bereits nachgewiesen [1, 2, 25, 27, 31, 32].

Um die Passgenauigkeit, sowie den Sitz von dentalen Restaurationen zu überprüfen, kann ein Fließsilikon verwendet werden [44]. Allerdings beeinträchtigt der durch das Fließsilikon zurückbleibende Silikonölfilm analog zum Speichel den chemischen sowie den mikroretentiven Verbund. Auch dieser Aspekt wurde bereits mehrfach untersucht [27, 36, 37, 47].

c) Bisherige notwendige Reinigungsschritte nach Kontamination

Aus einer früheren Studie ist bekannt, dass ein Großteil der Zahnärzte vollkeramische Restaurationen aus Lithiumdisilikatkeramik bereits im zahntechnischen Labor mit Flusssäure konditionieren lassen, um den Umgang mit Gefahrenstoffen in der Praxis zu vermeiden. Dadurch wird versucht, Verletzungen für Personal oder Patienten oder Beschädigungen der Interieurs bzw. Haftungsansprüchen des Patienten bei unsachgemäßer Handhabung der Flusssäure aus dem Weg zu gehen. Somit wird eine Kontamination der bereits konditionierten und somit hoch benetzbaren Klebefläche in Kauf genommen bzw. eine nicht effektive Reinigung durchgeführt [27]. Die gängige Reinigung von kontaminierten Keramikoberflächen sowohl bei Lithiumdisilikatkeramik als auch bei Zirkonoxidkeramik mit Ethanol oder Aceton hat sich in vergangenen Studien als nicht ausreichend erwiesen [27, 46].

Bei Zirkonoxidkeramiken ist ebenfalls dokumentiert worden, dass ein Abstrahlen nach Kontamination zu einer Verbesserung des Haftverbunds führt [35, 49] und dass die in der zahnärztlichen Praxis gängigen Mittel zur Entfernung der Kontamination nicht ausreichend sind [46]. Nur eine Neukonditionierung durch Abstrahlen mit Aluminiumoxidpulver kann einen entsprechenden Haftverbund gewährleisten. Die Anschaffung eines geeigneten Abstrahlgeräts zur sachgemäßen Konditionierung einer Oxidkeramik in der eigenen Praxis bedeutet für den Zahnarzt einen hohen apparativen und finanziellen Aufwand. Diese Anschaffung beinhaltet zusätzlich die Bereitstellung einer adäquaten Absauganlage und eines zusätzlichen Raumes, da die Staub und Geräuschentwicklung einen negativen Einfluss auf den Praxisalltag haben könnte. Insbesondere die Bereitstellung eines Raumes würde in vielen Praxen, welche nicht mit einem kleinen Praxislabor ausgestattet sind, mit großen Umbaumaßnahmen verbunden sein bzw. wäre aufgrund der bestehenden Struktur gar nicht möglich.

d) Bisherige Ansätze zur Vermeidung von Kontamination

Einer der bisherigen Ansätze zur Entfernung von Kontamination von einer vorkonditionierten Keramikoberfläche war die Entwicklung einer Reinigungsflüssigkeit, die in der Lage ist, die auf der Oberfläche verbliebenen Bestandteile des Speichels aufzunehmen, und dann eine saubere Oberfläche hinterlässt. Dessen Anwendung beschränkt sich allerdings auf Speichel, da die Entfernung eines Silikonölfilms mit diesen Verfahren nicht möglich ist [20]. Auch die Verwendung eines lichthärtenden Schutzlacks auf Kompositbasis wurde bereits erprobt [50]. In der derzeitigen Literatur sind bezüglich dieses Produktes keine weiteren Studien auffindbar, die eine Langzeitbewährung vermuten ließen oder den Schutz vor Kontamination durch ein Fließsilikon dokumentieren.

e) Schutzlack

Der Anspruch an die Entwicklung des hier untersuchten Schutzlacks war eine hohe Biokompatibilität, geringe bis keine Toxizität, Unlöslichkeit in Wasser bzw. Speichel sowie die Gewährleistung eines durchgehenden Schutzes vor Kontamination während der Einprobe. Die Löslichkeit des Schutzlacks sollte die vollständige Entfernung in praxisgängigen organischen Lösungsmitteln ermöglichen. Eine geringe Schichtdicke war ebenfalls Voraussetzung, um im Rahmen der Einprobe keine Störzustellen vorzutäuschen. Die bereits in der pharmazeutischen und Lebensmittel verarbeitenden sowie in der allgemeinen Industrie verwendete Ethylcellulose vereinigt die genannten Eigenschaften. In diesen Bereichen wird die Ethylcellulose z.B. für Kabelisolierungen, als Packmittel, für Dichtungen, als Filmbildner, zur Tablettenumhüllung u.v.m. verwendet. Ethylcellulose hat die Eigenschaft, eine homogene Schicht zu bilden, welche in Speichel unlöslich ist. Diese Eigenschaft wird z. B. im pharmazeutischen Bereich zur Tablettenumhüllung genutzt, wodurch eine Wirkstofffreisetzung nach Einnahme erst im Magen-Darmtrakt stattfindet. Die Eigenfestigkeit der Ethylcellulose bietet zusätzlich einen geringen Schutz vor mechanischen Belastungen, so dass die Schutzwirkung auch im Rahmen der Einprobe gewährleistet bleibt. Durch die gute Löslichkeit ist eine sichere Entfernung des Schutzlacks im Ultraschallbad mit geringen finanziellen und apparativen Aufwendungen einfach umzusetzen.

Bei der Entwicklung der angewendeten Konzentration sind im Vorversuch verschiedene Lösungen mit dem Anspruch, auf keine der oben genannten Eigenschaften zu verzichten, angesetzt worden. Es wurde bewusst auf den möglicherweise kanzerogen wirkenden Bestandteil Toluol verzichtet und ausschließlich in 99% Ethanol angemischt, was dazu führte dass das Ethylcellulosepulver nicht umgehend in Lösung ging. Daraufhin wurde zur Unterstützung das Gemisch für 35 Minuten in ein 40°C warmes Ultraschallbad gelegt, so dass keine Festkörperanteile in der Lösung visuell zu erkennen waren. Die Löslichkeit bzw. Entfernbarekeit wurde im Vorversuch im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Eine 1%ige Lösung erschien in Konsequenz aus diesen Vorversuchen für die angedachte Anwendung am geeignetsten, um die mikroretentiven Strukturen einer konditionierten Keramik vor unterschiedlichen Kontaminationen wirkungsvoll zu schützen.

f) Reinigungsmedien

Da die Ethylcellulose eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt, wurden zur Entfernung des Schutzlacks Ethanol und zum Vergleich Aceton ausgewählt. Ethanol verdünnt die Ethylcelluloseschicht bis zu einer unwirksamen Konzentration und wird in der zahnärztlichen Praxis weit verbreitet eingesetzt. Aceton ist ebenfalls ein verbreitetes Reinigungs- und Lösungsmittel, welches in der Lage ist, Kohlenstoffverbindungen zu lösen. Beide Lösungen werden durch die im Ultraschallbad entstehenden Druckwellen unterstützt.

g) Verklebung

Bereits geringe Unterschiede im Versuchsaufbau können die Validität der Untersuchung gefährdet [33, 38, 42]. Somit ist es von großer Bedeutung, ein standardisiertes Verfahren zur Verklebung zu verwenden, um eine Vergleichbarkeit der gemessenen Werte innerhalb der Untersuchung zu gewährleisten. Um dieser Anforderung genüge zu leisten, wurde die Verklebung in einem standardisierten Verfahren in einer speziellen Klebevorrichtung durchgeführt, mit der eine axiale und verkantungsfreie Fügung mit einem definierten Anpressdruck von 7,5 N möglich war [22]. Dieses Verfahren wurde bereits in zahlreichen verschiedenen experimentellen Studien verwendet [4, 16, 24, 25, 27, 43, 45, 48]. Der Kleber wurde entsprechend der Herstellerangaben verarbeitet, nach Fügung mit einer mobilen Polymerisationslampe

gehärtet und abschließend in einem Lichtpolymerisationsgerät vollständig auspolymerisiert. Während dieses Vorgangs wurde die Klebefuge mittels eines Glyceringels vor der Ausbildung einer den Klebeverbund negativ beeinflussenden Sauerstoffinhibitionsschicht geschützt.

h) Lagerungsbedingungen

Alle Gruppen wurden in zwei gleich große Untergruppen unterteilt. Eine Untergruppe wurde für 3 Tage in 37°C warmen Wasser gelagert, um die initiale Festigkeit der Verklebung festzustellen. Diese Verbundwerte lassen allerdings kaum Rückschlüsse auf die Langzeitbewährung zu [43]. In einer In-vitro-Studie kann die Simulation der vielen physikalischen und chemischen Belastungen in der Mundhöhle nur näherungsweise erreicht werden. Das konstante Vorkommen von Temperaturlastwechseln, welche bedingt sind durch die alternierende Aufnahme kalter und warmer Speisen und Getränke, ist eine der wichtigsten Einflussgrößen, die einen Klebeverbund beeinträchtigen können. Die durchschnittliche Spanne der Temperaturen, die bei der Nahrungsaufnahme im Mund vorkommen, liegt zwischen 5°C und 55°C [34]. Um dies zu simulieren, wurde die zweite Untergruppe für 150 Tage in einem 37°C warmen Wasserbad gelagert. Diese Lagerung wurde durch 5 Phasen mit je 7.500 Thermozyklen zwischen 5°C und 55°C unterbrochen, das entspricht einer Materialbelastung von 4 bis 5 Jahren unter Mundbedingungen [21]. Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) des Klebers sowie der Keramiken wird der Einfluss der Temperaturwechselbelastung deutlich. Der WAK von e.max Press beträgt $10,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, der von Cerconbase $10,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Der WAK von Multilink Automix wurde von Herstellerseite bisher noch nicht gemessen. Ein vergleichbarer Kleber (Panavia, Kuraray, Osaka) besitzt jedoch einen WAK von $35 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Die Komponente mit einem größeren WAK expandiert bei höheren Temperaturen stärker und verhält sich bei Verringerung der Temperatur reziprok. Dadurch bewirken Temperaturlastwechsel Spannungen auf die Klebefuge und schwächen den Klebeverbund entsprechend [34]. Aufgrund verschiedener WAK-Werte zwischen Matrix und Füllkörpern führt dies außerdem zu Spannungen innerhalb des Klebers, welche zusätzlich zu einer Schwächung des inneren Verbundes führen können. Neben den hydrolytischen Einflüssen aufgrund der langen Wasserlagerung kann dies ebenfalls zu einem Versagen der Klebung führen [8]. Die künstliche Alterung hat einen größeren negativen Einfluss auf den Klebeverbund, als die alleinige

Lagerung bei einer konstanten Temperatur [43]. In einer weiteren Studie wurden verschiedene Lagerungsmedien (künstlicher Speichel bzw. speichelisotone Lösung und Leitungswasser) und dessen Einfluss auf die Haftverbundwerte untersucht [11]. Alle Lagerungsbedingungen ergaben ähnliche Verbundwerte, weshalb bei dieser Studie Leitungswasser als Lagerungsmedium verwendet wurde. Aufgrund des hohen apparativen Aufwands wurde auf eine Kausimulation während der Temperaturwechselbelastung verzichtet. Wahrscheinlich wären die erhaltenen Werte bei dieser zusätzlichen Belastung niedriger ausgefallen allerdings bleibt anzumerken, dass aufgrund der beschriebenen verschiedenen WAK-Werte auch bei der einfachen Temperaturwechselbelastung ein mechanischer Einfluss auf die Klebefuge ausgeübt wurde. Die bei dieser Studie angewendeten Lagerungsbedingungen der Probekörper wurden in dieser Form bereits in vielen bisherigen Studien verwendet [4, 14, 16, 32, 45, 48].

i) Axialer Zugversuch

In einer Materialprüfmaschine wurde der Haftverbund der untersuchten Proben mit einer definierten Zuggeschwindigkeit von 2 mm/min bis zum Bruch belastet. In der bereits beschriebenen Apparatur wurden die Probekörper in den an Ketten aufgehängten Halterungselementen selbstjustierend befestigt. Ein Ausgleich eventueller Rotation war durch die Kettenaufhängung gewährleistet, so dass eine drehmomentfreie und rein axiale Belastung der Klebefuge erzielt wurde [22]. Somit ist eine Vergleichbarkeit der gemessenen Verbundwerte der verschiedenen Testgruppen möglich. Dieser Ansatz zur Messung des Verbundwertes wurde bereits in vergangenen Studien durchgeführt [4, 27, 46].

j) Bruchflächenanalyse

Um den kohäsiven oder adhäsiven Bruchmodus der verschiedenen Testgruppen zu beurteilen, wurde jede Probe lichtmikroskopisch untersucht. Da die quantitative Auswertung ausschließlich mit dem menschlichen Auge erfolgte, konnte diese maximal in 5%-Schritten angegeben werden. Aufgrund des Probenumfangs und des damit verbundenen zeitlichen Aufwand sowie der für den Verwendungszweck ausreichenden Genauigkeit des gewählten Verfahrens ist auf eine genauere computergestützte Bruchflächenanalyse verzichtet worden. Ausgewählte Proben wurden anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht, wobei hier teilweise vermeintlich adhäsive Brüche aufgrund des Verbleibs von Kleberesten als gemischt adhäsiv und kohäsiv identifiziert werden konnten [24, 25, 27].

2. Einfluss von Kontaminationen auf den Klebeverbund

Beim Vergleich der beiden unkontaminierten Positivkontrollgruppen beider Keramiken mit den entsprechenden Negativkontrollgruppen mit Kontamination durch Speichel bzw. Fließsilikon konnte gezeigt werden, dass die Kontamination einen deutlichen negativen Einfluss auf den Klebeverbund des verwendeten Kompositklebers zu der entsprechenden Keramik hat. Dieser Einfluss war unabhängig von Lagerungsdauer und verwendetem Ultraschallmedium. Verbundwerte, welche die Eigenfestigkeit von Zahnschmelz übertrafen, konnten als klinisch akzeptabel eingestuft werden, da im Falle einer so außerordentlichen Belastung eine Schmelzfraktur dem Versagen des Klebeverbunds vorausgehen würde. In einem dieser Untersuchung vergleichbaren Versuchsdesign wurde unter anderen die Eigenfestigkeit der Zahnhartsubstanz in vitro ermittelt [22]. Anhand dieser Studie war zu erkennen, dass bei einem axialen Zugtest ab Belastungen von 26 MPa Schmelzausrisse zu erkennen waren. Bezogen auf die durchschnittliche Eigenfestigkeit des Schmelzes waren die Verbundwerte der nicht kontaminierten Positivkontrollgruppen nach Langzeitlagerung und künstlicher Alterung mit einer durchschnittlichen Verbundfestigkeit von 30,3 MPa bei Lithiumdisilikatkeramik bzw. 31,8 MPa bei Zirkonoxidkeramik somit klinisch akzeptabel, wohingegen bei den mit einem Fließsilikon kontaminierten ungereinigten und ungeschützten Negativkontrollen der beiden untersuchten Keramiken keine messbaren Werte zu erfassen waren, da sich die Klebungen bereits während der Lagerung ohne Belastung spontan lösten.

Nach Speichelkontamination ungeschützter vorkonditionierter Zirkonoxidprobekörper war ebenfalls ein vollständiges Versagen des Klebeverbundes bereits während der 150-tägigen Lagerung zu erkennen. Nur bei der Speichelkontamination der Lithiumdisilikatkeramik war eine Messung der Verbundstärke möglich, diese ergab jedoch nur einen Wert von 3,3 MPa, welcher weit unter den oben angenommenen klinischen Anforderungen liegt. Bereits nach 3 Tagen Lagerung zeigten alle ungeschützten kontaminierten Probekörper einen starken Abfall des Klebeverbunds im Vergleich zur Positivkontrolle. Auch hier konnten Verbundwerte von mindestens 26 MPa nicht erreicht werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen anderer Studien, in denen sowohl Kontaminationen mit Speichel, [27, 47] als auch mit einem Fließsilikon [27, 40] einen negativen Einfluss auf den Klebeverbund zu Dentalkeramiken haben.

3. Einfluss des Schutzlacks auf den Klebeverbund

a) Ohne Kontamination

Betrachtet man die Verbundwerte der unkontaminierten, aber mit Schutzlack versehenen Proben im Vergleich zu den entsprechenden Positivkontrollen bei Verwendung beider Reinigungsmedien (Ethanol und Aceton) nach Kurzzeitlagerung, so sind hierbei keine statistisch signifikanten Unterschiede erkennbar. Die erzielten Werte übertreffen die Eigenfestigkeit des Zahnschmelzes von 26 MPa [22]. Auch nach 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung ist bis auf die Testgruppe der Lithiumdisilikatkeramik bei der der Schutzlack mit Ethanol (EP-EC1-KKO-ALK) entfernt wurde, kein statistisch signifikanter Unterschied erkennbar. Dies bedeutet, dass die Schutzlackbeschichtung nach adäquater Entfernung keinen negativen Effekt auf den Klebeverbund hat.

b) Kontamination mit Speichel

Beim Vergleich der mit Speichel kontaminierten und mit Schutzlack versehenen Testgruppen mit der jeweiligen Positivkontrolle fällt auf, dass nach Kurzzeitlagerung kein statistisch signifikanter Unterschied zur Positivkontrolle zu erkennen ist. Bei der entsprechenden, vor Kontamination nicht mit dem Schutzlack versehenen Negativkontrolle löste sich ein Großteil der Acrylglastuben bereits während der

Lagerung spontan von den Probekörpern. Nach Langzeitlagerung mit künstlicher Alterung fallen die Verbundwerte aller Testgruppen mit Schutzlackapplikation vor Kontamination unter 26 MPa, wobei hier auffällt, dass die Ultraschallreinigung im Ethanolbad im Falle der Zirkonoxidkeramik mit 21,1 MPa deutlich bessere Ergebnisse als die Ultraschallreinigung im Acetonbad mit 9,5 MPa erzielt. Bei der Lithiumdisilikatkeramik spielt das Reinigungsmedium hingegen keine signifikante Rolle. Der erzielbare Klebeverbund lag im Falle beider Ultraschallmedien zwischen 17 und 18 MPa. Insgesamt zeigt sich bei den Testgruppen beider Keramiken jedoch im Vergleich zu den nur im Ultraschallbad gereinigten und nicht mit Ethylcelluloselack geschützten Negativkontrollen (durchschnittlich 1,85 MPa) eine statistisch signifikante Verbesserung um teilweise das 20fache der Verbundwerte. Ursächlich für die schlechte Wirksamkeit einer alleinigen Ethanol- bzw. Acetonreinigung auf die Verbundwerte könnte die Eigenschaft dieser Lösungsmittel sein, Proteine zu einem unlöslichen Film zu präzipitieren [9]. Dieser Film hindert ein Silan bzw. ein Phosphatmonomer an der chemischen Bindung zu der Keramik. Zusätzlich ist es denkbar, dass der nun unlösliche Proteinfilm das aus der Ätzung resultierende Mikrorelief so verlegt, dass der mikromechanische Anteil des Haftverbundes ebenfalls vermindert wird bzw. ganz verloren geht. Ähnliche negative Ergebnisse bei Speicherkontamination wurden bei einer Untersuchung mit der Glaskeramik Dicor [31], Lithiumdisilikatkeramik [27] oder Zirkonoxidkeramik [36] nachgewiesen. Nach künstlicher Alterung sind die Verbundwerte der mit Ethylcellulose versehenen Testgruppen im Vergleich zur Positivkontrolle statistisch signifikant schwächer. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Protokoll zur Entfernung der Ethylcelluloseschicht zur Wiedererlangung einer reinen Klebefläche nicht ausreichend ist oder die Homogenität der Schutzschicht nicht einwandfrei ist und somit eine gewisse Kontamination zulässt. Es wäre denkbar, in einer Folgestudie die Konzentration des Schutzlacks zu erhöhen, um eine erhöhte Eigenstabilität und Schutzfunktion des Schutzlacks zu erreichen bzw. das Protokoll zur Entfernung des Schutzlackes dahingehend zu modifizieren, dass eine reine Oberfläche wahrscheinlicher erzielt werden kann. Eine mögliche Modifikation wäre hierbei beispielsweise die sequenzielle Reinigung in zwei frisch angesetzten Ethanolbädern.

c) Kontamination mit Fließsilikon

Die nur 3 Tage gelagerten Proben der mit dem Schutzlack versehenen Testgruppen sind statistisch mit der Positivkontrolle vergleichbar und zeigten ähnliche Werte auf. Offenbar war der Schutzlack hier in der Lage, die Proben beider Keramiken wirkungsvoll vor einer Kontamination zu schützen. Die erzielten Verbundwerte nach Langzeitbelastung bei Verwendung des Schutzlacks waren, unabhängig von der verwendeten Keramik, teilweise um das 20fache höher als bei alleiniger Verwendung eines Lösungsmittels im Ultraschallbad oder der Reinigung mit Wasser. Wie schon bei der Speichelkontamination hat die Schutzlackentfernung mit Aceton bei Zirkonoxid nach künstlicher Alterung mit 6,4 MPa im Gegensatz zur mit Ethanol gereinigten Gruppe mit 23,7 MPa nicht dieselbe Effektivität. Dies könnte daran liegen, dass Aceton aufgrund seiner polaren Carbonylgruppe mit Kationen Komplexe bilden kann und diese aus dem Mikrorelief schwerer entfernbar sind. Bei der Lithiumdisilikatkeramik hat auch hier das verwendete Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit. In diesem Falle lagen die Verbundwerte bei beiden Reinigungsmedien zwischen 20 und 22,5 MPa und liegen somit unter der Eigenfestigkeit des Zahnschmelzes. Hier könnte ebenfalls der Grund dafür sein, dass das durchgeführte Reinigungsprotokoll zur Entfernung Ethylcelluloseschicht zur Wiedererlangung einer adäquaten Klebefläche nicht ausreichend ist oder die Homogenität nicht ausreichend ist und somit eine gewisse Kontamination zulässt. Hier wäre ebenfalls eine Konzentrationserhöhung der Ethylcellulose zur Verbesserung der Eigenstabilität denkbar bzw. eine Änderung des Reinigungsprotokolls um die Wahrscheinlichkeit zur Wiedererlangung einer reinen Klebefläche zu erzielen. Eine Modifikationsmöglichkeit im Rahmen einer Folgestudie wäre die sequenzielle Reinigung in mehreren frisch angesetzten Ethanolbädern.

4. Einfluss der künstlichen Alterung auf den Klebeverbund

Die bereits im vorherigen Teilkapitel als klinisch nicht akzeptabel interpretierten Verbundwerte der Kurzzeitlagerung verschlechterten sich nach artifizieller Alterung durch die hydrolytischen Einflüsse und die Temperaturwechselbelastungen um ein Vielfaches. Bei einem Großteil der Proben war aufgrund des vorzeitigen Lösens von der Acrylglastube eine Messung im axialen Zugversuch nun nicht mehr möglich. Die mit dem Schutzlack beschichteten Proben zeigten nach Kurzzeitlagerung klinisch akzeptable Verbundwerte von über 26 MPa und waren bis auf die kontaminierten

Zirkonoxidproben mit Acetonreinigung mit denen der Positivkontrollen vergleichbar, wobei nach künstlicher Alterung ein deutlicher Abfall der Verbundfestigkeit im Vergleich zur Positivkontrolle zu erkennen war. In diesem Fall waren weder die Verbundwerte der mit Ethanol gereinigten noch die Verbundwerte der mit Aceton gereinigten und mit Schutzlack beschichteten Proben mit denen der Eigenfestigkeit des Zahnschmelzes vergleichbar, wobei insgesamt eine deutliche Besserung im Vergleich zu den ungeschützten und kontaminierten Negativkontrollen eintrat. Eine alleinige Betrachtung der Kurzzeitergebnisse der mit dem Schutzlack versehenen Proben könnte somit in einer uneingeschränkten klinischen Empfehlung resultieren. Die künstliche Alterung zeigt allerdings, dass eine Weiterentwicklung nötig ist, um einen Langzeiterfolg des Schutzlacks zu gewährleisten. Der beobachtete Effekt eines starken Abfalls von Verbundwerten nach künstlicher Alterung konnte bereits in anderen Studien nachgewiesen werden [29, 41].

5. Bruchflächenanalyse

Analog zu den niedrigen Verbundwerten der Negativkontrollen, welche kontaminiert aber nicht mit dem Schutzlack versehen wurden, ist bei der Bruchflächenanalyse unabhängig von der Dauer der Lagerung ein primär adhäsiver Bruch der Proben erkennbar. In diesen Fällen war die Klebung der Eigenfestigkeit des Klebers bzw. des Füllungskomposits unterlegen. Bei Betrachtung der mit dem Schutzlack versehenen Testgruppen bzw. der Positivkontrolle ist vermehrt ein gemischt kohäsiv/adhäsiver bzw. rein kohäsiver Bruch erkennbar. Insgesamt korreliert die Bruchflächenanalyse sehr gut mit den entsprechenden Verbundwerten. Die Aussage „je höher der Klebeverbund, desto kohäsiver der Bruchmodus“ scheint allgemein anwendbar. Die Bruchflächenanalyse wurde als ähnliches Verfahren auch in anderen Studien verwendet [24, 36].

6. Schlussfolgerungen

Bei der Anprobe einer Keramikrestauration ist eine Kontamination durch Speichel oder ein Fließsilikon unvermeidlich. Eine solche Kontamination einer geätzten Lithiumdisilikatkeramik bzw. gestrahlten Zirkonoxidkeramik hat einen negativen Einfluss auf den erzielbaren Haftverbund. Die Reinigung mit Aceton oder Ethanol im Ultraschallbad hat keinen ausreichenden Reinigungseffekt, um eine adäquate Verklebung zu gewährleisten. Sofern eine Kontamination nach Verwendung des Schutzlacks erfolgt, hat dieser einen positiven Effekt auf den Klebeverbund.

Zur Ablösung des neu entwickelten Schutzlacks nach der Einprobe und der unvermeidlichen Kontamination muss das Werkstück in ein mit Lösungsmittel gefülltes Ultraschallbad gelegt werden. Hierbei hat Ethanol einen besseren Effekt auf die Ablösung des Schutzlacks als Aceton. Schlussendlich kann nach Auswertung der Ergebnisse nach künstlicher Alterung von einem Erfolg gesprochen werden. Zwar erreichen die Belastungswerte nach 150 Tagen Lagerung und künstlicher Alterung nicht die geforderte Eigenfestigkeit des Schmelzes, die Tendenz der Ergebnisse zeigt jedoch auf, dass eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur einfachen Reinigung in einem Lösungsmittel erfolgt ist und somit ein Schutz vor Kontamination durch Speichel oder Fließsilikon möglich ist. Die Untersuchung, ob eine Modifikation des Schutzlacks bzw. dessen Anwendungsprotokolls zu noch besseren Haftverbundwerten führt, sollte im Rahmen weiterer Studien erfolgen.

V. Zusammenfassung

Zielsetzung: Ziel dieser Studie war es, einen Schutzlack zu entwickeln, der in der Lage ist, eine zur Verklebung vorkonditionierte Lithiumdisilikatkeramik bzw. Zirkonoxidkeramik vor Kontamination durch Speichel bzw. durch ein Fließsilikon zu schützen.

Material und Methoden: Scheibenförmige Prüfkörper aus einer Lithiumdisilikatkeramik (EP: Emax Press; Ivoclar Vivadent) und einer Zirkonoxidkeramik (ZI: Cerconbase; Degudent) wurden materialspezifisch konditioniert (EP: 5% Flusssäureätzung für 20 s; ZI Korundstrahlung mit 50 µm Al₂O₃). Anschließend erfolgte eine Kontamination der Proben mit Speichel oder einem Fließsilikon, wobei ein Teil der Probekörper zuvor mit einem neu entwickelten Schutzlack (1% Ethylcellulose in 99% Ethanol) versehen wurde. Nach der Kontamination erfolgte eine Reinigung in verschiedenen Reinigungsmedien. Die mit dem Schutzlack versehenen Proben wurden in zwei verschiedenen Reinigungsmedien (Ethanol oder Aceton) für 3 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Die ohne den Schutzlack versehenen Proben wurden nach der Kontamination ebenfalls für 3 Minuten im Ultraschallbad (Ethanol oder Aceton) oder ausschließlich mit Wasserspray gereinigt und dann für 15s mit einem Luftbläser getrocknet. Anschließend wurde ein Universalprimer (Monobond Plus, Ivoclar Vivadent) auf die vorbehandelten Oberflächen aufgetragen und anschließend mittels eines Kompositklebers (Multilink Automix, Ivoclar Vivadent) nach einem standardisierten Verfahren mit einer mit Kompositkunststoff (Multicore Flow) gefüllten Acrylglastuben verklebt. Jede Versuchsgruppe hatte eine Größe von 16 Proben, welche in 2 Untergruppen mit jeweils 8 Proben aufgeteilt wurde. Eine Untergruppe wurde für 3 Tage in einem 37°C warmen Wasserbad gelagert. Die andere Untergruppe wurde für 150 Tage ebenfalls in 37°C warmen Wasser gelagert, wobei diese Lagerung fünf mal durch 7.500 Zyklen einer Temperaturwechselbelastung zwischen 5°C und 55°C unterbrochen wurde. Nach Ablauf der jeweiligen Lagerungsdauer wurde jede Gruppe im axialen Zugversuch mit einer Materialprüfmaschine (Zwick) bis zum Bruch belastet. Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Shapiro-Wilk-Test, dem Kruskal-Wallis-Test und dem Wilcoxon-Rangsummentest (korrigiert nach Bonferroni Holm).

Ergebnisse: Die mit dem neu entwickelten Schutzlack versehenen und anschließend kontaminierten Testgruppen zeigten nach Kurzzeitlagerung mit der Positivkontrolle

vergleichbare Verbundwerte von 21-45 MPa. Nach der künstlichen Alterung fielen die Verbundwerte der Testgruppen im Vergleich zur Positivkontrolle statistisch signifikant ab und lagen mit 2-25 MPa unter der Eigenfestigkeit des Schmelzes, waren gleichzeitig jedoch statistisch deutlich signifikant höher als die Verbundwerte der Negativkontrollen mit 0-3 MPa. Ethanol erwies sich in diesem Zuge im Vergleich zu Aceton als das geeignetere Ultraschallreinigungsmedium.

Schlussfolgerung: Insgesamt erscheint die Verwendung des neu entwickelten Schutzlackes als ein vielversprechender Ansatz, um vorkonditionierte Klebeflächen von Dentalkeramiken vor Kontaminationen zu schützen. Eine Weiterentwicklung der Rezeptur bzw. des Anwendungsprotokolls sollte in weiteren Studien erfolgen.

VI. Summary

Purpose:

The purpose of this in-vitro study was to develop a protective coating that is able to protect preconditioned bonding surfaces of lithium disilicate and zirconia ceramic from contamination by saliva or silicone.

Materials and Methods:

Disc-shaped specimens made of lithium disilicate ceramic (EP: E.max Press; Ivoclar Vivadent) and of zirconia ceramic (ZI: Cerconbase; Degudent) were conditioned specifically to the material (EP: etched with 5% for 20 s; ZI: Air abrasion with 50 μm Al_2O_3). Before contamination with saliva or silicone, a newly protective lacquer (1% ethylcellulosis in ethanol) was applied. After contamination, all specimens (except one negative control group) were cleaned in an ultrasonic bath of either ethanol or acetone for 3 minutes and then dried using an air blower. A universal primer (Monobond Plus, Ivoclar Vivadent) was then applied to the bonding surfaces and bonded to acrylic tubes filled with a composite resin (Multicore Flow) by using a luting resin (Multilink Automix). Each group had a sample size of 16, which was divided into 2 subgroups of 8 samples each. One subgroup was stored for 3 days in 37°C tap water and the other group was stored for 150 days in 37°C tap water interrupted by 37,500 thermal cycles between 5°C and 55°C. After the storage, the tensile bond strength was measured using a universal testing machine (Zwick). The statistical analysis was performed using the Kruskal-Wallis-test, the Shapiro-Wilk-test and the Wilcoxon rank sum test corrected by the Bonferroni-Holm-procedure for multiple testing. The pattern of debonding was evaluated using a light microscope and a scanning electron microscope.

Results:

The groups with the newly developed protective laquer and the contaminated control groups showed bond strengths comparable to the positive control after short-term storage ranging from 21 to 45 MPa. After artificial aging, the values of the test groups were statistically significantly lower with 2-21 MPa compared to the positive control with 31 MPa and fell below the inherent strength of the enamel of 26 MPa. But compared to the negative control groups with 0-3 MPa, the test group achieved statistically significant higher bond strengths. In this study, ethanol was a more effective cleaning medium compared to acetone.

Conclusion:

Overall, the use of the newly developed protective laquer appears to be a promising approach to protect preconditioned bonding surfaces of dental ceramics from contamination. A further development of the formulation or the application protocol should be addressed in future studies.

VII. Literaturübersicht

1. Aboush, Y.E.: *Removing saliva contamination from porcelain veneers before bonding. The Journal of Prosthetic Dentistry* 80, 649-653 (1998).
2. Aboush, Y.E.Y., Jenkins, C.B.G.: *Resin-bonded bridges: Chairside methods of cleaning metal surfaces contaminated with saliva. British Dental Journal* 163, 227-230 (1987).
3. Aboush, Y.E.Y., Tareen, A., Elderton, R.J.: *Resin-to-enamel bonds: Effect of cleaning the enamel surface with prophylaxis pastes containing fluoride or oil. British Dental Journal* 171, 207-209 (1991).
4. Azimian, F., Klosa, K., Kern, M.: *Evaluation of a new universal primer for ceramics and alloys. The Journal of Adhesive Dentistry* 275-82 (2012).
5. Blatz, M.B., Sadan, A., Kern, M.: *Adhäsive Befestigung silikatkeramischer Restaurationen. Die Quintessenz* 53, 827-835 (2002).
6. Blatz, M.B., Sadan, A., Kern, M.: *Adhäsive Befestigung hochfester Vollkeramikrestaurationen. Die Quintessenz* 55, 33-41 (2004).
7. Bowen, R.L.: *Synthesis of silica-resin filling material: Progress report. Journal of Dental Research* 37, 90 (1958).
8. Calais, J.G., Söderholm, K.-J.M.: *Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. Journal of Dental Research* 67, 836-840 (1988).
9. Cooper, E.A., Nicholas, S.D.: *The Solubility of Proteins and Proteoses in Aldehydes and other Organic Solvents. Biochemical Journal* 19, 533 (1925).
10. DeguDent GmbH: *Cercon Smart Ceramics, Produktbeschreibung und Gebrauchsanweisung. Dentsply, 2010, S. 1-16.*
11. Douglas, W.H., Sakaguchi, R.L., DeLong, R.: *Frictional effects between natural teeth in an artificial mouth. Dental Materials* 1, 115-119 (1985).
12. Dow Chemical Company: *Ethocel: Ethylcellulose Polymers, Technical Handbook. The Dow Chemical Company, 2005, S. 4-26.*
13. Fortin, D., Swift, E.J., Denehy, G.E., Reinhardt, J.W.: *Bond strength and microleakage of current dentin adhesives. Dental Materials* 10, 253-258 (1994).
14. Frenzel, E., Kern, M.: *Klebeverbund von dual- und autopolymerisierenden, phosphatmonomerhaltigen Kompositklebern zu hochgoldhaltigen Legierungen. In: (Hrsg.): Jahrestagung der DGZPW, DGZPW, Berlin 2000, S. 35-36 (Abstract).*
15. Gerbo, L.R., Lacefield, W.R., Wells, B.R., Russell, C.M.: *The effect of enamel preparation on the tensile bond strength of orthodontic composite resin. Angle Orthodontist* 62, 275-281 (1992).

16. Hummel, M., Kern, M.: *Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera*. *Dental Materials* 20, 498-508 (2004).
17. Ivoclar AG: *Properties of new IPS Empress material*. Ivoclar AG, 1997.
18. Ivoclar AG: *Verarbeitungsanleitung e.max Press*. Ivoclar, Ivoclar Vivadent AG 2009, S. 4-9.
19. Ivoclar AG: *Wissenschaftliche Dokumentation von Monobond Plus*. Schaan, Liechtenstein 2011, S. 3-15.
20. Ivoclar AG: *Verarbeitungsanleitung Ivoclean*. Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein 2011, S. 3-9.
21. Kappert, H.F., Schreck, U., Prünke, H., Barucha, A., Erpelding, E., Banholzer, M.: *Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-, Biege- und axialen Zugversuch*. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 44, 879-881 (1989).
22. Kern, M., Thompson, V.P.: *Eine einfache Versuchsanordnung zur universellen Prüfung des Klebeverbundes im axialen Zugtest*. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 48, 769-772 (1993).
23. Kern, M., Thompson, V.P.: *Sandblasting and silica coating of a glass-infiltrated alumina ceramic: Volume loss, morphology, and changes in the surface composition*. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 71, 453-461 (1994).
24. Kern, M., Wegner, S.M.: *Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability*. *Dental Materials* 14, 64-71 (1998).
25. Kern, M., Barloi, A., Yang, B.: *Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding*. *Journal of Dental Research* 88, 817-822 (2009).
26. Kern, M., Kohal, R.J., Mehl, A., Pospiech, P., Frankenberger, R., Reiss, B., Wiedhahn, K., Kunzelmann, K.H.: *Vollkeramik auf einen Blick*. 5. Auflage. Arbeitsgemeinschaft für Keramik in der Zahnheilkunde e.V., Ettlingen 2012.
27. Klosa, K., Wolfart, S., Lehmann, F., Wenz, H.J., Kern, M.: *The effect of storage conditions, contamination modes and cleaning procedures on the resin bond strength to lithium disilicate ceramic*. *Journal of Adhesive Dentistry* 11, 127-135 (2009).
28. Lehmann, K.M., Hellwig, E.: *Einführung in die restaurative Zahnheilkunde*. 8. Auflage. Urban & Schwarzenberg, München 1998.
29. Mathey, Y., Dubied, P., Geering, A.H.: *Vergleich der Haftfestigkeiten von ungealterten und gealterten Metall-Kunststoff-Verbundsystemen*. *Schweizer Monatsschrift für Zahnmedizin* 100, 401-407 (1990).
30. Millstein, P.L., Ho, J.C., Naim, W., Nathanson, D.: *Effect of silicone fit-indicator on crown retention in vitro*. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 62, 510-511 (1989).

31. Müller, G.: Ätzen und Silanisieren dentaler Keramiken. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 43, 438-441 (1988).
32. Nicholls, J.I.: Tensile bond of resin cements to porcelain veneers. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 60, 443-447 (1988).
33. Øilo, G.: Bond strength testing - what does it mean? *International Dental Journal* 43, 492-498 (1993).
34. Pfeiffer, P., Marx, R.: Temperaturbelastung von Adhäsivbrücken und ihre Auswirkung auf die Verbundfestigkeit der Klebeverbinding. *Schweizer Monatsschrift für Zahnmedizin* 99, 782-786 (1989).
35. Phark, J.H., Duarte, S., Jr., Kahn, H., Blatz, M.B., Sadan, A.: Influence of contamination and cleaning on bond strength to modified zirconia. *Dental Materials* 25, 1541-1550 (2009).
36. Quaas, A.C., Yang, B., Kern, M.: Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. *Dental Materials* 23, 506-512 (2007).
37. Sheth, J., Jensen, M., Tolliver, D.: Effect of surface treatment on etched porcelain bond strength to enamel. *Dental Materials* 4, 328-337 (1988).
38. Sickfeld, J.: Pull-off test, an internationally standardized method for adhesion testing. Assessment of the relevance of the test results. In: Mittal, K.L. (Hrsg.): *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings, Band 1*, 1. Auflage. Plenum Press, New York 1983, S. 543-567.
39. Silverstone, L.M., Hicks, M.J., Featherstone, M.J.: Oral fluid contamination of etched enamel surfaces. An SEM study. *Journal of the American Dental Association* 110, 329-332 (1985).
40. Szep, S., Schmid, C., Weigl, P., Hahn, L., Heidemann, D.: Effect of the silicone disclosing procedure on the shear bond strength of composite cements to ceramic restorations. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 89, 60-65 (2003).
41. Tanaka, T., Kamada, K., Matsumura, H., Atsuta, M.: A comparison of water temperatures for thermocycling of metal-bonded resin specimen. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 74, 345-349 (1995).
42. Van Noort, R., Noroozi, S., Howard, I.C., Cardew, G.: A critique of bond strength measurements. *Journal of Dentistry* 17, 61-67 (1989).
43. Wegner, S.M., Gerdes, W., Kern, M.: Effect of different artificial aging conditions on ceramic/composite bond strength. *The International Journal of Prosthodontics* 15, 267-272 (2002).
44. White, S.N., Sorensen, J.A., Kang, S.K.: Improved marginal seating of cast restorations using a silicone disclosing medium. *The International Journal of Prosthodontics* 4, 323-326 (1991).

45. Wolfart, M., Lehmann, F., Wolfart, S., Kern, M.: *Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. Dental Materials* 23, 45-50 (2007).
46. Yang, B., Scharnberg, M., Wolfart, S., Quaas, A.C., Ludwig, K., Adelung, R., Kern, M.: *Influence of contamination on bonding to zirconia ceramic. Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials* 81, 283-290 (2007).
47. Yang, B., Wolfart, S., Scharnberg, M., Ludwig, K., Adelung, R., Kern, M.: *Influence of contamination on zirconia ceramic bonding. Journal of Dental Research* 86, 749-753 (2007).
48. Yang, B., Lange-Jansen, H.C., Scharnberg, M., Wolfart, S., Ludwig, K., Adelung, R., Kern, M.: *Influence of saliva contamination on zirconia ceramic bonding. Dental Materials* 24, 508-513 (2008).
49. Zhang, S., Kocjan, A., Lehmann, F., Kosmac, T., Kern, M.: *Influence of contamination on resin bond strength to nano-structured alumina-coated zirconia ceramic. European Journal of Oral Sciences* 118, 396-403 (2010).
50. Zothner, A., Moss, C., Hopp, M., Friedrich, R., Hoppe, U., Blöcker, T.O., Mitrovic, M., Biffar, R.: *Die zeitlich unbegrenzte Konservierung von konditionierten Keramikflächen. Quintessenz Zahntech* 35, 874-86 (2009).

VIII. Einzelwerte

Tabelle 10:

Aufführung der Einzelwerte (MPa) aus den Zugversuchen mit Lithiumdisilikatkeramik.

| Schutzlack | Kontamination | US-Medium | Lagerung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------|---------------|-----------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Nein | KKO | KUS | 003D | 27,8 | 37,3 | 34 | 42,6 | 44,8 | 41,2 | 39,5 | 51,9 |
| | | | 150D | 30,7 | 28,8 | 43,3 | 31,8 | 29,3 | 34,1 | 11,9 | 32,5 |
| | SPE | KUS | 003D | 6,3 | 20,2 | 18,9 | 16,8 | 17,2 | 19 | 9,4 | 25,2 |
| | | | 150D | 4,7 | 2,0 | 4,7 | 3,5 | 1,3 | 0 | 0 | 0 |
| | | ALK | 003D | 22,0 | 18,2 | 14,4 | 22,1 | 25,5 | 25,8 | 13,4 | 8,3 |
| | | | 150D | 4,0 | 5,0 | 2,1 | 5,3 | 2,1 | 0 | 0 | 0 |
| | | KET | 003D | 16,1 | 21,6 | 11,2 | 11,1 | 24,0 | 18,5 | 15,8 | 17,1 |
| | | | 150D | 2 | 2 | 1,6 | 1,5 | 0,7 | 0 | 0 | 0 |
| | SIL | KUS | 003D | 15,3 | 20,4 | 9 | 11,5 | 23,4 | 8,5 | 10,9 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | ALK | 003D | 9,7 | 0 | 0 | 13,1 | 0 | 18,2 | 12,4 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | KET | 003D | 12,4 | 9,1 | 7,6 | 12,9 | 9,1 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ja | KKO | ALK | 003D | 36,2 | 38,0 | 27,8 | 47,4 | 19,1 | 42,6 | 43,8 | 23,9 |
| | | | 150D | 18,5 | 23,3 | 17,2 | 17,7 | 34,2 | 23,3 | 17,2 | 19,6 |
| | | KET | 003D | 34,9 | 52,8 | 13,6 | 18,3 | 24 | 14,2 | 20,1 | 33,4 |
| | | | 150D | 28,2 | 27,9 | 28,1 | 17,1 | 16,8 | 34,5 | 12,1 | 36,4 |
| | SPE | ALK | 003D | 36,7 | 38,2 | 35,3 | 28,4 | 46,9 | 25,9 | 47,8 | 42,6 |
| | | | 150D | 17,8 | 16,4 | 19,2 | 18,7 | 15,3 | 22,8 | 21,2 | 21,3 |
| | | KET | 003D | 30,1 | 32,9 | 48,9 | 21,8 | 34,5 | 41,2 | 24,5 | 37,9 |
| | | | 150D | 14,5 | 19,3 | 9,6 | 22,2 | 27,9 | 13,5 | 26,1 | 5,9 |
| | SIL | ALK | 003D | 38,6 | 25,1 | 29,4 | 29,7 | 39,6 | 40,7 | 31,8 | 41,8 |
| | | | 150D | 17,9 | 25,3 | 15,5 | 18,1 | 27,6 | 19,4 | 22,4 | 27,4 |
| | | KET | 003D | 30,6 | 32 | 24,8 | 34,9 | 28,3 | 30,7 | 42,2 | 16,2 |
| | | | 150D | 26,1 | 18,6 | 18,6 | 22,7 | 16,4 | 31,1 | 21,6 | 24,6 |

KKO: Keine Kontamination; KUS: Kein Ultraschallbad; SPE: Speichelkontamination; ALK: Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad; KET: Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad; SIL: Silikonkontamination; 003D: 3 Tage Lagerung in 37 °C warmen Wasser; 150D: 150 Tage Lagerung in 37°C warmen Wasser mit künstlicher Alterung

Tabelle 11:**Aufführung der Einzelwerte (MPa) aus den Zugversuchen mit Zirkonoxidkeramik.**

| Schutzlack | Kontamination | US-Medium | Lagerung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------|---------------|-----------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Nein | KKO | KUS | 003D | 30,4 | 28,9 | 30,3 | 28,9 | 33,9 | 30,7 | 34,7 | 33,4 |
| | | | 150D | 35,6 | 25,1 | 30,8 | 41,8 | 31,9 | 29,2 | 32,9 | 27,2 |
| | SPE | KUS | 003D | 14,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | ALK | 003D | 5,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | KET | 003D | 19,1 | 8,5 | 19,2 | 19,6 | 24,5 | 0 | 13,3 | 16,5 |
| | | | 150D | 1,8 | 2,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | SIL | KUS | 003D | 32,2 | 17,9 | 11,3 | 22,6 | 18,5 | 15,1 | 0 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | ALK | 003D | 27,6 | 1,1 | 14,9 | 12,2 | 10,2 | 11,2 | 15,9 | 0 |
| | | | 150D | 3,9 | 3,2 | 3,1 | 4,2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | KET | 003D | 19,1 | 8,5 | 19,2 | 19,6 | 24,5 | 0 | 13,3 | 16,5 |
| | | | 150D | 6,2 | 3,9 | 7,7 | 7,0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ja | KKO | ALK | 003D | 34,4 | 45,8 | 46,9 | 25,1 | 34,6 | 52,8 | 48,4 | 38,3 |
| | | | 150D | 38,5 | 28,9 | 22,3 | 22,3 | 36,4 | 30,1 | 25,1 | 23,4 |
| | | KET | 003D | 49,1 | 50,5 | 33,5 | 40,7 | 45,9 | 41,8 | 52 | 33,6 |
| | | | 150D | 22,5 | 27,4 | 33,2 | 26,6 | 31,9 | 36,1 | 34,9 | 30,8 |
| | SPE | ALK | 003D | 25,8 | 26,2 | 42,9 | 22,5 | 39,2 | 34,9 | 26,9 | 34,1 |
| | | | 150D | 26,4 | 18,7 | 24,1 | 26,7 | 20,2 | 21,3 | 15,2 | 24,1 |
| | | KET | 003D | 21,2 | 5,3 | 39 | 20,4 | 10,9 | 31,2 | 23,5 | 35 |
| | | | 150D | 17,8 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | SIL | ALK | 003D | 34,2 | 46,1 | 40,3 | 30 | 41,4 | 35,8 | 56,7 | 59,7 |
| | | | 150D | 19 | 25,9 | 25,3 | 16,7 | 22 | 22 | 29,3 | 19,2 |
| | | KET | 003D | 41,6 | 28,1 | 18,2 | 19,3 | 25,2 | 15,1 | 18,1 | 21,6 |
| | | | 150D | 2 | 18,2 | 1 | 4,3 | 0 | 0 | 0 | 0 |

KKO: Keine Kontamination; KUS: Kein Ultraschallbad; SPE: Speichelkontamination; ALK: Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad; KET: Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad; SIL: Silikonkontamination; 003D: 3 Tage Lagerung in 37 °C warmen Wasser; 150D: 150 Tage Lagerung in 37°C warmen Wasser mit künstlicher Alterung

Tabelle 12:
Aufführung der lichtmikroskopischen Bruchflächenanalyse der Einzelprozentwerte im kohäsiven Bruchmodus von Lithiumdisilikatkeramik.

| Schutzlack | Kontamination | US-Medium | Lagerung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------|---------------|-----------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ja | KKO | KUS | 003D | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | | 150D | 95 | 90 | 100 | 85 | 90 | 100 | 95 | 95 |
| | SPE | KUS | 003D | 40 | 50 | 45 | 30 | 35 | 40 | 35 | 45 |
| | | | 150D | 25 | 20 | 15 | 10 | 25 | 35 | 30 | 20 |
| | | ALK | 003D | 30 | 25 | 45 | 30 | 20 | 15 | 25 | 35 |
| | | | 150D | 25 | 30 | 35 | 15 | 30 | 30 | 25 | 20 |
| | | KET | 003D | 50 | 0 | 0 | 10 | 10 | 0 | 0 | 5 |
| | | | 150D | 10 | 15 | 10 | 0 | 0 | 25 | 20 | 15 |
| | SIL | KUS | 003D | 5 | 0 | 0 | 5 | 10 | 15 | 0 | 5 |
| | | | 150D | 10 | 15 | 10 | 20 | 10 | 0 | 15 | 0 |
| | | ALK | 003D | 5 | 0 | 5 | 0 | 10 | 15 | 10 | 5 |
| | | | 150D | 5 | 0 | 15 | 10 | 0 | 5 | 10 | 0 |
| | | KET | 003D | 5 | 0 | 0 | 10 | 15 | 5 | 0 | 5 |
| | | | 150D | 5 | 0 | 10 | 5 | 15 | 0 | 0 | 5 |
| Nein | KKO | ALK | 003D | 95 | 90 | 90 | 85 | 100 | 100 | 95 | 95 |
| | | | 150D | 80 | 85 | 95 | 95 | 85 | 70 | 75 | 75 |
| | | KET | 003D | 90 | 85 | 85 | 95 | 90 | 100 | 85 | 90 |
| | | | 150D | 75 | 85 | 65 | 70 | 85 | 80 | 75 | 80 |
| | SPE | ALK | 003D | 95 | 100 | 100 | 90 | 85 | 100 | 95 | 95 |
| | | | 150D | 75 | 75 | 70 | 85 | 80 | 75 | 80 | 70 |
| | | KET | 003D | 95 | 80 | 85 | 100 | 100 | 95 | 100 | 95 |
| | | | 150D | 65 | 50 | 75 | 60 | 65 | 60 | 70 | 65 |
| | SIL | ALK | 003D | 95 | 100 | 100 | 90 | 90 | 95 | 100 | 90 |
| | | | 150D | 80 | 85 | 90 | 75 | 70 | 95 | 70 | 80 |
| | | KET | 003D | 90 | 95 | 90 | 100 | 80 | 95 | 90 | 90 |
| | | | 150D | 60 | 65 | 75 | 70 | 70 | 75 | 70 | 55 |

KKO: Keine Kontamination; KUS: Kein Ultraschallbad; SPE: Speichelkontamination; ALK: Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad; KET: Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad; SIL: Silikonkontamination; 003D: 3 Tage Lagerung in 37 °C warmen Wasser; 150D: 150 Tage Lagerung in 37°C warmen Wasser mit künstlicher Alterung

Tabelle 13:
Aufführung der lichtmikroskopischen Bruchflächenanalyse der Einzelprozentwerte im kohäsiven Bruchmodus von Zirkonoxidkeramik

| Schutzlack | Kontamination | US-Medium | Lagerung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------|---------------|-----------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ja | KKO | KUS | 003D | 100 | 100 | 100 | 100 | 10 | 100 | 100 | 100 |
| | | | 150D | 90 | 100 | 95 | 85 | 100 | 95 | 100 | 95 |
| | SPE | KUS | 003D | 5 | 0 | 0 | 10 | 5 | 0 | 5 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | ALK | 003D | 5 | 0 | 10 | 5 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| | | | 150D | 0 | 10 | 5 | 5 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| | | KET | 003D | 20 | 25 | 30 | 10 | 45 | 25 | 30 | 20 |
| | | | 150D | 10 | 0 | 0 | 20 | 25 | 0 | 0 | 10 |
| | SIL | KUS | 003D | 10 | 20 | 0 | 25 | 15 | 20 | 0 | 10 |
| | | | 150D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | ALK | 003D | 20 | 10 | 15 | 35 | 0 | 10 | 20 | 30 |
| | | | 150D | 10 | 15 | 0 | 10 | 15 | 0 | 20 | 15 |
| | | KET | 003D | 25 | 45 | 30 | 35 | 25 | 15 | 40 | 35 |
| | | | 150D | 15 | 10 | 0 | 10 | 15 | 10 | 150 | 10 |
| Nein | KKO | ALK | 003D | 95 | 90 | 100 | 85 | 100 | 95 | 95 | 90 |
| | | | 150D | 80 | 90 | 95 | 90 | 85 | 80 | 95 | 90 |
| | | KET | 003D | 100 | 95 | 90 | 85 | 90 | 100 | 95 | 90 |
| | | | 150D | 80 | 85 | 90 | 75 | 85 | 90 | 95 | 85 |
| | SPE | ALK | 003D | 90 | 85 | 100 | 80 | 85 | 85 | 90 | 90 |
| | | | 150D | 80 | 90 | 85 | 95 | 100 | 75 | 75 | 80 |
| | | KET | 003D | 80 | 100 | 95 | 75 | 70 | 85 | 80 | 80 |
| | | | 150D | 15 | 10 | 0 | 10 | 25 | 20 | 15 | 20 |
| | SIL | ALK | 003D | 90 | 85 | 80 | 95 | 100 | 95 | 90 | 85 |
| | | | 150D | 80 | 85 | 75 | 75 | 80 | 95 | 70 | 80 |
| | | KET | 003D | 85 | 90 | 80 | 90 | 85 | 70 | 95 | 95 |
| | | | 150D | 15 | 10 | 10 | 15 | 25 | 25 | 20 | 10 |

KKO: Keine Kontamination; KUS: Kein Ultraschallbad; SPE: Speichelkontamination; ALK: Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad; KET: Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad; SIL: Silikonkontamination; 003D: 3 Tage Lagerung in 37 °C warmen Wasser; 150D: 150 Tage Lagerung in 37°C warmen Wasser mit künstlicher Alterung

IX. Danksagung

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. Karsten Klosa für die Erarbeitung der Thematik, die gute Betreuung während der Versuchsdurchführung, die Unterstützung bei der statistischen Analyse sowie das Korrekturlesen der Dissertation bedanken.

Herrn Prof. Dr. Matthias Kern danke ich sehr für seine kompetente wissenschaftliche Mitbetreuung sowie die Bereitstellung der wissenschaftlichen Laboratorien, sowie die Möglichkeit der Teilnahme am 24. Dentsply-Förderpreis.

Bei der Firma Ivoclar Vivadent möchte ich mich für die großzügige materielle Unterstützung bedanken.

Herrn Dipl. Ing. Frank Lehmann danke ich für die technische Einweisung und Unterstützung an sämtlichen Geräten.

Danke auch an Herrn Rüdiger Möller, den ich bei technischen Problemen immer zu Rate ziehen konnte und durfte.

Vielen Dank auch an meine Mitdotorandin Dr. Ineke Lawrenz. Für die gegenseitige Motivation und Problemerkörterung während der Versuchsdurchführung.

Meiner Familie, Freunden und insbesondere meiner Ehefrau Dr. Thea Warnecke gebührt für Ihre Motivation, Geduld und Unterstützung ein großer Dank.

X. Lebenslauf

Name: Henning Christian Warnecke

Geburtsdatum: 16. Februar 1981

Geburtsort: Bremen

Nationalität: deutsch

Familienstand: verheiratet

Schule: 1987 - 1991 Grundschule Oberneuland
2001 Abitur Gymnasium Horn

Zivildienst: 2001 - 2002 Krankentransport Bremen Mitte

Ausbildung: 2002 - 2005 zum Zahntechniker, Trident Dental GmbH, Bremen

Universität: 2005 - 2010 Zahnmedizinstudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Tätigkeit: Februar 2011 - Oktober 2011, Assistenz Zahnarzt bei Herr Dr. Knospe in Schönberg, Schleswig-Holstein.
November 2011 - Januar 2013, Assistenz Zahnarzt bei Praxis Atalay und Ulrich in Osterholz-Scharmbeck, Niedersachsen.
Februar 2013 - März 2014, angestellter Zahnarzt bei Praxis Atalay und Ulrich in Osterholz-Scharmbeck, Niedersachsen.
April 2014 – Heute, selbstständig tätig in der Gemeinschaftspraxis Dr. Treuel/ZA Warnecke in Ottersberg, Niedersachsen.

